

DARSTELLUNG UND REAKTIONEN EINIGER N-HALOGENSILYLAMINE

(Versuche zur Verifizierung der Stickstoff-Wurtz-Synthese)

Paul Wanninger

1976

DARSTELLUNG UND REAKTIONEN EINIGER N-HALOGENSILYLAMINE

(Versuche zur Verifizierung der Stickstoff-Wurtz-Synthese)

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

des

Fachbereichs Chemie und Pharmazie

der

Ludwig Maximilians-Universität

München



vorgelegt von

Paul Wanninger

aus

Großhesselohe

1976



1. Berichterstatter: Prof. Dr. N. Wiberg

2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Nöth

Tag der mündlichen Prüfung: 27. Juli 1976

Die Experimente zur vorliegenden Arbeit wurden von September 1972 bis April 1976 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München im Arbeitskreis von

Prof.Dr. Nils Wiberg

durchgeführt, dem an dieser Stelle für die Anregungen und Förderung dieser Arbeit herzlich gedankt sei. Dank gilt auch den Arbeitskreismitgliedern, besonders meinen Laborkollegen Gottfried Ziegler und Gerhard Hübler; ihre Kameradschaft bereicherte mein Leben.

Für die zeitweise Mitarbeit danke ich herzlich Fräulein Gabriele Giersch und Herrn Jochen Klein.

Den Institutsangestellten, die zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen und durch zahlreiche Messungen das Neue sichern halfen, möchte ich meinen Dank aussprechen, insbesondere Fräulein Gabriele Bienlein für unzählige NMR-Spektren, Frau Gertraud Hanatschek für Infrarotaufnahmen, Frau Ludmilla Moser und Herrn Karl Schänauer für zahlreiche Elementaranalysen, Herrn Dr. Heinz Bachhuber für zahlreiche und aufwendige Massenspektren, Herrn Dr. Berd Wrackmeyer für die Aufnahme von ^{14}N -Kernresonanzspektren. Herrn Arno Ochs möchte ich danken für die Einweisung in die hohe Kunst des Glasblasens und für viele von ihm angefertigte komplizierte Glasgeräte. Besonderer Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die zeitweilige finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

WITEN 4 NOV 1953

Meinen Eltern
und
meiner lieben Frau

WITEN 4 NOV 1953

DER ALCHEMIST

Seltsam verlächelnd schob der Laborant
den Kolben fort, der halbberuhigt rauchte.
Er wußte jetzt, was er noch brauchte,
damit der sehr erlauchte Gegenstand
da drin entstände. Zeiten brauchte er,
Jahrtausende für sich und diese Birne
in der es brodelte; im Hirn Gestirne
und im Bewußtsein mindestens das Meer.

Daß Ungeheure, das er gewollt,
er ließ es los in dieser Nacht. Es kehrte
zurück zu Gott und in sein altes Maß;

er aber, lallend wie ein Trunkenbold,
lag über dem Geheimfach und begehrte
den Brocken Gold, den er besaß.

Rainer Maria Rilke

Inhaltsübersicht

	Seite
1. <u>Einleitung und Aufgabenstellung</u>	1
2. Theoretischer Teil	3
2.1. Darstellung und Eigenschaften einiger silylierter Halogenamine	3
2.1.1. Zur Darstellung silylierter Halogenamine	3
2.1.2. Zur Stabilität silylierter Halogenamine	8
2.1.3. ^{14}N -Kernresonanzspektren	8
2.1.4. Einzelheiten zur Darstellung silylierter Halogenamine und von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NOSO}_3\text{SiMe}_3$	13
a. Silylierte Fluoramine	13
b. Silylierte Chloramine	14
Zur Umsetzung von $\text{Me}_3\text{Si}-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\overset{\text{H}}{\text{SiMe}_2}-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\text{SiMe}_3$ mit Me_3COCl	14
c. Silylierte Bromamine	16
d. Silylierte Jodamine	17
e. Zur Darstellung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NOSO}_3\text{SiMe}_3$	18
2.2. Versuche zur Darstellung eines Siladiaziridins durch N-N-Wurtz-Synthese	19
2.2.1. Allgemeines	19
2.2.2. Zur Reaktion von $(\text{Me}_3\text{SiNLi})_2\text{SiMe}_2$ mit Me_3COCl , J_2 , JCl	21
2.2.3. Zur Reaktion von $(\text{Me}_3\text{SiNLi})_2\text{SiMe}_2$ mit CuCl und CuCl_2	22
2.2.4. Zur Reaktion von $\text{PhNLi}-\text{SiMe}_2-\text{NLiPh}$ mit Me_3COCl und O_2	23
2.3. Versuche zur Bildung von N-N-haltigen 5-Ringen durch N-N-Wurtz-Synthese	24
2.3.1. Allgemeines	24
2.3.2. Zur Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}(\overset{\text{Me}}{\text{N}}-\text{SiMe}_2)_2$ mit Me_3COCl , J_2 , TosCl	28

2.3.3.	Zur Umsetzung von $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{Me}_2\text{Si}-\text{N}-\text{SiMe}_2 \\ \quad \\ \text{ClN} \quad \text{NCl} \\ \quad \\ \text{Me}_2\text{Si}-\text{N}-\text{SiMe}_2 \\ \\ \text{H} \end{array}$ mit Bis(tri- methylsilyl)diimin	 29
2.4.	Versuche zur Oxidation von $\text{R}_2\text{N}_2\text{H}_2$ und $\text{RN}_2\text{H}_2\text{Me}$ ($\text{R} = (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2$)	 30
2.5.	Zur Umsetzung von Hydrazin mit NH_2OR	 33
2.6.	Zusammenfassung der Ergebnisse	 35
2.6.1.	Darstellung einiger N-Halogensilylamine	 35
2.6.2.	Versuche zur Verifizierung der Stickstoff-Wurtz- Synthese	 37
2.6.3.	Versuche zur Darstellung von Triazan	 38
3.	<u>Experimenteller Teil</u>	 39
3.1.	Analysen-, Meß- und Arbeitsmethoden	 39
3.2.	Ausgangssubstanzen	 40
3.2.1.	Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{SiNH})_2\text{SiMe}_2$ mit Lithiumbutyl	 41
3.2.2.	Darstellung von $\text{BrMe}_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2\text{Br}$	 42
3.2.3.	Darstellung von Me_3SiNH_2 , Me_3SiNHCl , $\text{Me}_3\text{SiNCl}_2$	 45
3.3.	Versuchsteil	 49
	Versuch 1: Umsetzung von N-Natrium-hexamethyldisilazan mit Xenontetrafluorid	 49
	Versuch 2: Umsetzung von N-Chlor-hexamethyldisilazan mit Kaliumfluorid in Anwesenheit von Kryptofix	 50
	Versuch 3: Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NOSO}_3\text{SiMe}_3$ mit Kaliumfluorid	 51
	Versuch 4: Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NH}_2$ mit Me_3COCl im Molverhältnis 1:1	 51
	Versuch 5: Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NH}_2$ mit Me_3COCl im Molverhältnis 1:2	 54

Versuch 6: Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{-NHCl}$ mit N-Brom-succinimid im Molverhältnis 1:1	57
Versuch 7: Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NClBr}$ mit Jod im Molverhältnis 1:1	61
Versuch 8: Umsetzung von $\text{Me}_3\text{Si}-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\overset{\text{H}}{\text{SiMe}_2}-\text{N}-\text{SiMe}_3$ mit Me_3COCl im Molverhältnis 1:1	62
Versuch 9: Umsetzung von $\text{Me}_3\text{Si}-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\overset{\text{H}}{\text{SiMe}_2}-\text{N}-\text{SiMe}_3$ mit Me_3COCl im Molverhältnis 1:2	63
Versuch 10: Umsetzung von $\text{Me}_3\text{SiNLi}-\text{SiMe}_2\text{-NHSiMe}_3$ mit Me_3COCl im Molverhältnis 1:1	64
Versuch 11: Umsetzung von $\text{Me}_3\text{Si}-\overset{\text{Li}}{\text{N}}-\overset{\text{Li}}{\text{SiMe}_2}-\text{N}-\text{SiMe}_3$ mit Me_3COCl im Molverhältnis 1:2	67
Versuch 12: Umsetzung von Hexamethylcyclotrisilazan mit Me_3COCl im Molverhältnis 1:3	70
Versuch 13: Thermolyse von N,N',N''- Trichlorhexamethylcyclo-trisilazan	73
Versuch 14: Umsetzung von Octamethylcyclotetrasilazan mit Me_3COCl im Molverhältnis 1:2	73
Versuch 15: Umsetzung von Octamethylcyclotetrasilazan mit Me_3COCl im Molverhältnis 1:4	77
Versuch 16: Umsetzung von Me_3SiNH_2 mit N-Bromsuccinimid im Molverhältnis 1:2	80
Versuch 17: Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{-NH}_2$ mit N-Bromsuccinimid im Molverhältnis 1:1	80
Versuch 18: Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NH}_2$ mit N-Bromsuccinimid im Molverhältnis 1:2	81
Versuch 19: Umsetzung von $\text{Me}_3\text{SiN}-\overset{\text{H}}{\text{SiMe}_2}-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\text{SiMe}_3$ mit N-Bromsuccinimid im Molverhältnis 1:2	85
Versuch 20: Umsetzung von Hexamethylcyclotrisilazan mit N-Bromsuccinimid im Molverhältnis 1:3	85
Versuch 21: Umsetzung von Octamethylcyclotetrasilazan mit N-Bromsuccinimid im Molverhältnis 1:4	89

Versuch 22: Umsetzung von 1,5 N,N'-Dichlorooctamethylcyclotetrasilazan mit N-Bromsuccinimid im Molverh. 1:2 ..	90
Versuch 23: Umsetzung von Me_3SiNHLi mit JCl im Molverh. 1:1 ..	91
Versuch 24: Umsetzung von Me_3SiNH_2 mit N-Jodsuccinimid	91
Versuch 25: Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NH}_2$ mit N-Jodsuccinimid im Molverhältnis 1:2	91
Versuch 26: Umsetzung von Tris-(trimethylsilyl)hydroxylamin mit Schwefeltrioxid im Molverhältnis 1:1,5	92
Versuch 27: Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{SiNLi})_2\text{SiMe}_2$ mit Me_3COCl im Molverhältnis 1:1	93
Versuch 28: Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{SiNLi})_2\text{SiMe}_2$ mit J_2	94
Versuch 29: Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{SiNLi})_2\text{SiMe}_2$ mit JCl	95
Versuch 30: Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{SiNLi})_2\text{SiMe}_2$ mit CuCl_2 im Molverhältnis 1:1	95
Versuch 31: Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{SiNLi})_2\text{SiMe}_2$ mit CuCl/O_2	95
Versuch 32: Umsetzung von $\text{PhNH-SiMe}_2\text{-NHPh}$ mit LiBu	96
Versuch 33: Umsetzung von $(\text{PhNLi})_2\text{SiMe}_2$ mit Me_3COCl	96
Versuch 34: Umsetzung von $(\text{PhNLi})_2\text{SiMe}_2$ mit O_2	97
Versuch 35: Umsetzung von $\text{CH}_2(\text{SiMe}_2\text{Br})_2$ mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$	97
Versuch 36: Umsetzung von $\text{CH}_2(\text{SiMe}_2\text{Br})_2$ mit NH_3	97
Versuch 37: Umsetzung von $\text{Me}_3\text{SiNHSiMe}_2\text{Cl}$ mit MeNH_2	102
Versuch 38: Umsetzung von	mit LiBu
$ \begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{Me}_2\text{Si}-\text{N}-\text{SiMe}_2 \\ \quad \\ \text{HN} \quad \text{NH} \\ \quad \\ \text{Me}_2\text{Si}-\text{N}-\text{SiMe}_2 \\ \\ \text{Me} \end{array} $	
Versuch 39: Umsetzung von	mit Me_3COCl
$ \begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{Me}_2\text{Si}-\text{N}-\text{SiMe}_2 \\ \quad \\ \text{LiN} \quad \text{NLi} \\ \quad \\ \text{Me}_2\text{Si}-\text{N}-\text{SiMe}_2 \\ \\ \text{Me} \end{array} $	

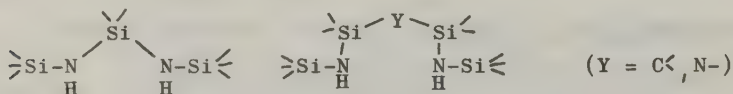
	Seite
Versuch 40: Umsetzung von $\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{Me}_2\text{Si}-\text{N}-\text{SiMe}_2 \\ \quad \\ \text{LiN} \quad \text{NLi} \\ \quad \\ \text{Me}_2\text{Si}-\text{N}-\text{SiMe}_2 \\ \\ \text{Me} \end{array}$ mit J_2	105
Versuch 41: Umsetzung von $\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{Me}_2\text{Si}-\text{N}-\text{SiMe}_2 \\ \quad \\ \text{LiN} \quad \text{NLi} \\ \quad \\ \text{Me}_2\text{Si}-\text{N}-\text{SiMe}_2 \\ \\ \text{Me} \end{array}$ mit TosCl	105
Versuch 42: Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NH}_2$ mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{Cl}$ im Molverhältnis 1:1	106
Versuch 43: Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{Cl}$ mit N_2H_4 im Molverhältnis 1:2	107
Versuch 44: Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{Cl}$ mit N_2H_4 im Molverhältnis 1:5	110
Versuch 45: Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2$ $2\text{N}_2\text{H}_2$ mit Lithiumbutyl	113
Versuch 46: Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2$ $2\text{N}_2\text{H}_2$ mit Azodicarbonester im Molverhältnis 1:1	116
Versuch 47: Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NH}_2$ mit $\text{CH}_3\text{-NH-NH}_2$ im Molverhältnis 1:1	117
Versuch 48: Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{Cl}$ mit $\text{CH}_3\overset{\text{H}}{\text{N}}\text{-NH}_2$ im Molverhältnis 1:2	118
Versuch 49: Umsetzung von $\text{CH}_3\overset{\text{H}}{\text{N}}\text{-N-SiMe}_2\text{-N}(\text{SiMe}_3)_2$ mit Azodicarbonester im Molverhältnis 1:1	118
Versuch 50: Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NCl}_2$ mit Lithiumbutyl im Molverhältnis 1:1	122
Versuch 51: Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NHCl}$ mit tert.-Butoxikalium	122
Versuch 52: Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NHCl}$ mit Lithiumbutyl im Molverhältnis 1:1	122
Versuch 53: Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NHCl}$ mit NaN_3	123
Versuch 54: Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NHCl}$ mit Magnesium ...	123

	Seite
Versuch 55: Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NHCl}$ mit Ammoniak	123
Vers.56-59: Umsetzung von Monohalogensilylamin mit Bis(-trimethylsilyl)-diimin	124
Versuch 60: Umsetzung von 1,5 N,N'-Dichloroctamethylcyclo- tetrasilazan mit Bis(-trimethylsilyl)-diimin (BSD) im Molverhältnis 1:1	126
Versuch 61: Umsetzung von Bis(-trimethylsilyl)-diimin mit N-Jodhexamethyldisilazan im Molverhältnis 1:1	126
Versuch 62: Umsetzung von Mesitylsulfonyl-O-hydroxylamin mit Hydrazin im Molverhältnis 1:1	127
Versuch 63: Umsetzung von Triazaniumsulfat mit Ammoniak	128
Versuch 64: Umsetzung von Triazaniumsulfat mit Fumarsäure- dimethylester in Gegenwart einer Base	130
Versuch 65: Umsetzung von Triazaniumsulfat mit Azodicarbon- säurediethylester	130
<u>Literaturverzeichnis</u>	131

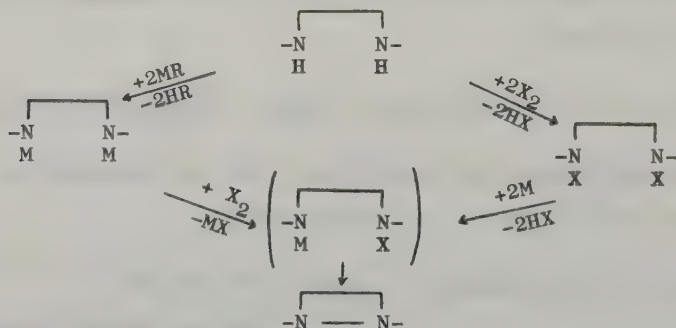
lare" Wurtz-Synthese untersucht. Eine größere Erfolgchance sollte zweifelsohne der "intramolekularen" Stickstoff-Wurtz-Synthese zukommen, insbesondere bei kleinem Abstand der zu verknüpfenden Stickstoffatome:



Mir wurde deshalb die Aufgabe gestellt, einige silylierte Diamine des folgenden Typs



auf dem Wege einer innermolekularen Wurtz-Synthese in silylierte Hydrazine zu verwandeln. Hier boten sich zwei Möglichkeiten an, nämlich Überführung des Diamins in das zweifach mit M substituierte Aminderivat und dessen anschließende Oxidation mit X, bzw. Überführung des Diamins in das zweifach mit X substituierte Diamin und dessen anschließende Reduktion mit M:



Da im Falle X = Halogen die halogenierten Ausgangsamine noch unbekannt waren, gliedert sich der nachfolgende Bericht in zwei Hauptteile: Darstellung einiger silylierter Halogenamine sowie Versuche zur Verifizierung der Stickstoff-Wurtz-Synthese im Fal-

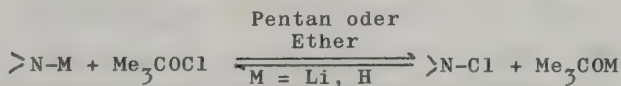
le silylierter Amine. Am Rande sind noch einige Versuche zur innermolekularen, zu silylierten Diimininen fñhrenden Stickstoff-Wurtz-Synthesen im Falle von Hydrazinen des Typs $\begin{matrix} > \text{Si} - \text{N} - \text{N} - \text{Si} < \\ & \text{H} \quad \text{H} \end{matrix}$ beschrieben, die Grenzfälle der oben wiedergegebenen silylierten Diamine darstellen. Darüber hinaus wurde versucht, die Stickstoff-Wurtz-Synthese statt mit silylierten Halogenaminen mit silylierten Chalkogenaminen durchzuführen (Darstellung von $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{OR}'$, $\text{R} = \text{SO}_3\text{SiR}_3$).

2. Theoretischer Teil

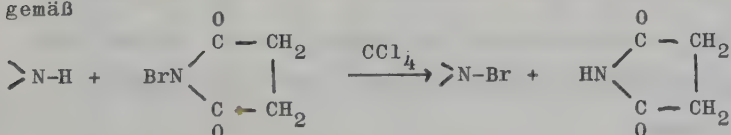
2.1. Darstellung und Eigenschaften einiger silylierter Halogenamine

2.1.1. Zur Darstellung silylierter Halogenamine

Nach eingehenden Untersuchungen von F.Raschig⁵⁾, W.Baumeister⁶⁾ sowie W.Uhlenbrock⁸⁾ synthetisiert man silylierte Halogenamine $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{NX}$ bzw. R_3SiNX_2 im Falle $\text{X} = \text{Cl}$ bevorzugt durch Reaktion der Amine oder Amide $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{NM}$ bzw. R_3SiNMe_2 ($\text{M} = \text{H}$, Alkalimetall) mit tert.-Butyl-hypochlorit in Pentan bzw. Ether bei möglichst tiefen Temperaturen (-78°C) gemäß



Im Falle $\text{X} = \text{Br}$ durch Reaktion der Amine mit N-Brom-succinimid in Tetrachlorkohlenstoff bei möglichst tiefen Temperaturen, gemäß



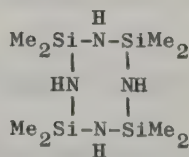
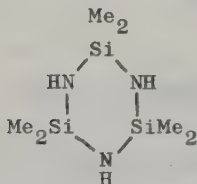
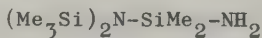
sowie im Falle $X = J$ durch Reaktion der Amide mit Jodchlorid in Pentan bei tiefen Temperaturen gemäß



Die Umsetzungen sind offenbar bis auf die Reaktion von Amidinen mit tert.-Butyl-hypochlorit Gleichgewichtsreaktionen, die sich aber durch Auskristallisation von Me_3COH in Pentan bei tiefen, von Succinimid in Tetrachlorkohlenstoff bei normalen Temperaturen nach rechts verschieben lassen.

Die Stabilität der silylierten Halogenamine nimmt, wie W. Baumeister⁶⁾ zeigen konnte, in der Reihe Chlor-, Brom-, Jodamin und in der Reihe Bis(silyl)-monohalogenamin, Silyl-dihalogenamin ab. So ist Triethylsilyldibromamin nur noch unter $0^\circ C$ metastabil. Die radikalische Zersetzung silylierter Halogenamine kann aber häufig auch unerwartet erfolgen.

Nach den beschriebenen Methoden wurden nunmehr Mono-, Di- sowie auch Trichlor- bzw. -brom-Derivate folgender Amine neu synthetisiert:



Sie sind zusammen mit bisher bekannten silylierten Halogenaminen in Tabelle 1 wiedergegeben. Der Tabelle 1 sind darüber hinaus einige physikalisch-chemische Daten silylierter Halogenamine zu entnehmen.

Silylierte Halogenamine	Darstellung Verfahren ^{a)}	Farbe (Aggregat- zustand)	Fp	Sp (Torr)	¹ H-NMR [Hz] i TMS Pentan Benzol CCl ₄ (Flächenverhältnis)
(Me ₃ Si) ₂ NC1	A ₂ 5)	hellgelb (flüss.)		95-97°C (100)	-12,0 -11,0 -14,0
(Me ₃ Si) ₂ NBr	B 5)	tiefrot (flüss.)		54°C (10)	-11,0 -11,2 -12,2
(Me ₃ Si) ₂ NJ	C 5)	violett (flüss.)		62°C (5)	-11,8 -12,4
Ph ₃ SiNHCl	A ₁ 5,43	farblos (fest)	85°C		Multiplett
Ph ₃ SiNCl ₂	A ₁ 5,43	gelb (fest)	152-153°C		Multiplett
(Ph ₃ Si) ₂ NCl	A ₁ 5	zartgelb (fest)	171-173°C		Multiplett
Me ₃ SiNHCl	A ₁ 8	farblos (flüss. Zers.)	-69- 71°C		-10,5
Me ₃ SiNCl ₂	A ₁ 6,8	gelbe Flüssigk.		74°C (100)	-20,3
(Me ₃ C)(Me ₃ Si)NCl	A ₁ 5	hellgrüngelb		157°C (760)	-15,5 -74,5
(Me ₃ C)(Me ₃ Si)NBr	B 5	rotbraun		180°C (760)	15,0
[(MeO) ₃ Si] ₂ NCl	A ₁ 5	hellgelb		88°C (13)	73,0 -216,5 -(1:1)
Et ₃ SiNCl ₂	A ₁ 6	gelb			
Et ₃ SiNBr ₂	B 6	braun			
n-Pr ₃ SiNCl ₂	A ₁ 6			60-64°C 0,5	
n-Bu ₃ SiNCl ₂	A ₁ 6			72-74°C 10 ⁻³	

Silylierte Halogenamine	Darstellung Verfahren ^{a)}	Farbe (Aggregat- zustand)	Fp	Sp (Torr)	¹ H-NMR	
					Pentan	(Hz) i TMS Benzol CCl ₄
(Me ₃ Si) ₂ N-SiMe ₂ NHCl	A ₁ Vers. 4	farblos (fest)	82°C	75-80°C(10 ⁻³)	-15,5/-19,8 (3:1)	-12,6/-15,6 (3:1) -15,3/-32,3 (3:1)
(Me ₃ Si) ₂ N-SiMe ₂ NCl ₂	A ₁ Vers. 5	honiggelb (fest)	111°C	85-88°C(10 ⁻³)	-17,1/-31,2 (3:1)	
(Me ₃ Si) ₂ N-SiMe ₂ NBr ₂	B Vers. 18	rotbraun (fest)	98°C (Zers.)	105-110°C(10 ⁻³)	-17,0/-34,0 (3:1)	-15,0/-32,1 (3:1)
(Me ₃ Si) ₂ N-SiMe ₂ NClBr	A ₁ , B Vers. 6	ockerfarb. (fest)		80-85°C(10 ⁻³)	-17,0/-32,4 (3:1)	-14,2/-28,5 (3:1) -15,2/-30,1 (3:1)
Me ₃ Si-N-SiMe ₂ -N-SiMe ₃ Cl H	A ₁ , A ₂ Vers. 8, 9, 10	hellgrün (flüss.)		96-98°C(9)	-6,2/-13,0 (3:5)	-6,3/-14,2 (3:1) -5,1/-11,7 (3:1)
Me ₃ Si-N-SiMe ₂ -N-SiMe ₃ Cl Cl	A ₂ Vers. 11	gelbgrün (flüss.)		49-52°C(10 ⁻³)		
Me ₃ Si-N-SiMe ₂ -N-SiMe ₃ Br Br	B Vers. 19	rotbraun (fest)		45-50°C(10 ⁻³)		-15,5/-22,5 (3:1)
Me ₃ Si-N-SiMe ₂ -N-SiMe ₃ Cl N Cl N Cl N Si Me ₂	A ₁ Vers. 12	hellgrün (fest)	34°C	65°C(10 ⁻³)		-23,2 -21,7

$ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{F} \\ \\ \text{Me}_2\text{Si} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \diagdown \\ \quad \\ \text{BrN} \quad \text{SiMe}_2 \\ \quad \\ \text{Si} \quad \text{Me}_2 \\ \quad \\ \text{Cl} \end{array} \end{array} $	B	Vers. 20	ockerfarb. (fest)	37°C	69°C(10 ⁻³)	-24,3	-24,5	-21,3
$ \begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Si-N-SiMe}_2 \\ \quad \\ \text{HN} \quad \text{NH} \\ \quad \\ \text{Me}_2\text{Si-N-SiMe}_2 \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array} $	A ₁	Vers. 14	farblos	86°C	85°C(10 ⁻³)	-14,9	-16,2	-14,1
$ \begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Si-N-SiMe}_2 \\ \quad \\ \text{HN} \quad \text{NCl} \\ \quad \\ \text{Me}_2\text{Si-N-SiMe}_2 \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array} $	A ₁	Vers. 15	hellgrün	96°C	90-92°C(10 ⁻³)		-17,7/-26,6 (1:1)	-15,8/-23,4 (1:1)
$ \begin{array}{c} \text{Br} \\ \\ \text{Me}_2\text{Si-N-SiMe}_2 \\ \quad \\ \text{HN} \quad \text{NH} \\ \quad \\ \text{Me}_2\text{Si-N-SiMe}_2 \\ \quad \\ \text{Br} \end{array} $	B	Vers. 21	gelbrot	(fest)	94-97°C(10 ⁻³)	-19,0/-27,8 (1:1)		-17,2/-26,0 (1:1)
$ \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Me}_2\text{Si-N-SiMe}_2 \\ \quad \\ \text{HN} \quad \text{NBr} \\ \quad \\ \text{Me}_2\text{Si-N-SiMe}_2 \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array} $	A ₁ , B	Bers. 22	gelb	(fest)	72°C	91-94°C(10 ⁻³)		-16,0/-25,4 (1:1)

a)

Verfahren A₁: Amin + Me₃COCl; B: Amin + N-BromsuccinimidA₂: Amid + Me₃COCl; C: Amid + JCl

2.1.2. Zur Stabilität von N-Halogensilylaminen

Silylierte Halogenamine $R_xNH_yHal_z$ ($x+y+z = 3$) gehören zu reaktionsfähigen chemischen Substanzen, die sich leicht selbst zersetzen. Die Stabilität der trimethylsilylierten Halogenamine ($R = Me_3Si$) nimmt in der Richtung Hal<Chlor> Brom> Jod ab. Außerdem nimmt die Stabilität in folgender Reihenfolge ab: $(Me_3Si)_2NCl > Me_3SiNCl_2 > Me_3SiNHCl$. $Me_3SiNHCl$ zersetzt sich bereits langsam bei $-70^\circ C$, auch Me_3SiNCl_2 (Tabelle 1) neigt bei der Destillation zum explosionsartigen Zerfall.

Auf der Suche nach einem Halogenamin RNH_yHal_z ($y+z = 2$) stärker stabilisierenden Rest R bot sich die Bis(trimethylsilyl)-dimethylsilylamino-Gruppe an ($R = (Me_3Si)_2NSiMe_2$). Das durch Chlorierung von $(Me_3Si)_2N-SiMe_2NH_2$ hergestellte $(Me_3Si)_2NSiMe_2NHCl$ (Versuch 4) ist das bisher stabilste silylierte Monochloramin. Die farblose, kristalline Verbindung ist thermisch bis $150^\circ C$ stabil und kann bei Raumtemperatur monatelang ohne Zersetzung aufbewahrt werden. Ebenso stabil ist $(Me_3Si)_2NSiMe_2NCl_2$ (Versuch 5). Selbst $(Me_3Si)_2NSiMe_2NBr_2$ (Versuch 18) läßt sich unter günstigen Umständen bis $110^\circ C$ ohne Zersetzung erhitzen. Die überraschend große Stabilität dieser Halogenamine geht wohl insbesondere auf die große Sperrigkeit von R zurück und die damit verbundene räumliche Abschirmung des Halogenaminstickstoffs gegen elektrophile, die Zersetzung einleitende Agentien.

2.1.3. ^{14}N -NMR-Spektren

^{14}N -Daten von Silylaminen sind bereits ausführlich untersucht worden²⁴⁾. Die chemischen Verschiebungen von Si-chlorierten Bis(silyl)aminen und N-arylierten Silylaminen wurden ebenfalls

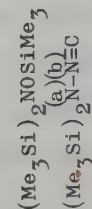
berichtet²⁴⁾ und deuten auf eine (dp)- π -Wechselwirkung zwischen Silicium und Stickstoff. Vergleichsweise wenig ist jedoch bekannt über $\delta^{14}\text{N}$ von Aminen, die elektronegative Substituenten am Stickstoff tragen. Eine neuere Arbeit befaßt sich mit $\delta^{14}\text{N}$ von N-Chloraminen²⁷⁾ und zeigt, daß $\delta^{14}\text{N}$ dieser Verbindungsklasse hauptsächlich von der Elektronegativität des Chlors bestimmt wird, was sich bestätigen ließ. Von besonderem Interesse sind daher die $\delta^{14}\text{N}$ -Werte von N-Silylaminen, in denen elektronegative Substituenten, wie Halogene, O-R, NR_2 etc. am Stickstoff gebunden sind. Hier sollte sich der elektronenschiebende Effekt der Silylgruppen nachweisen lassen, desgleichen können wieder (dp)- π -Bindungseffekte zwischen Si und N diskutiert werden.

Verschiebungsdifferenzen $\delta^{14}\text{N}$ zwischen Silylaminen $\text{>Si-N}^{\text{<}}_{\text{X}}$ und $\text{>Si-N}^{\text{<}}_{\text{H}}$ einerseits und z.B. $\text{Me-N}^{\text{<}}_{\text{X}}$ und $\text{Me-N}^{\text{<}}_{\text{H}}$ sollten sich daher besonders eignen, Bindungsverhältnisse zu diskutieren. So beobachtet man für $\text{X} = \text{Cl}$ bei den Silylaminen eine wesentlich geringere Tieffeldverschiebung $\Delta^{14}\text{N}$ als für entsprechende Methamine und N-Chlormethylamine. Für $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NCl}$ gegenüber $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$ ist $\Delta^{14}\text{N}$ sehr gering (9 ppm), während in den cyclischen Verbindungen $\text{ClNSi}(\text{CH}_3)_2$ gegenüber $\text{HNSi}(\text{CH}_3)_2$ $\Delta^{14}\text{N}$ bedeutend größer ist (50 ppm). Somit ist das Verhältnis $\text{Cl} : \text{N} : \text{Si}$ von großer Bedeutung. Elektronegative Substituenten am Stickstoff sollten besonders den positiven induktiven Effekt von Silylgruppen deutlich machen, d.h. je mehr Silylgruppen am Stickstoff gebunden sind, um so geringer wird sich der Einfluß des elektronenabziehenden Substituenten X für $\delta^{14}\text{N}$ bemerkbar machen. So ist es überraschend, daß $\delta^{14}\text{N}$ von $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NBr}$ bei

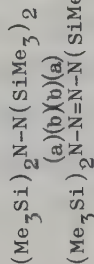
Verbindung	$\int^{14}\text{N}$	$h\frac{1}{2}$	Verbindung	$\int^{14}\text{N}$	$h\frac{1}{2}$	Verbindung	$\int^{14}\text{N}$	$h\frac{1}{2}$
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NCl}$	342		$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$	351	50	Me_2NH	371	
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NBr}$	310		$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NCH}_3$	370	155	Me_3N	365	
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NJ}$	412					Me_2NCl	287	
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NCl}_2^{(b)}$	326 (a)		$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NH}_2^{(a)(b)}$	337 (a)	-	MeNH_2	378	
	235			356 (b)	-	MeNCl_2	217	
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NBr}_2^{(b)}$	335 (a)		$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$	344	168	NCl_3	168	
	(b)							
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NCl}^{(a)(b)}$	333 (a)							
	226 (b)							
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NHC1}^{(a)(b)}$	338 (a)							
	252		$\text{Me}_3\text{Si-N-SiMe}_2\text{-N-SiMe}_3$	340	100			
			$\text{H} \quad \text{H}$ $\text{Me}_2\text{Si} \quad \text{N} \quad \text{SiMe}_2$ $ \quad $ $\text{ClN} \quad \text{NCl}$ Si Me_2					
	294							
			$\text{Br} \quad \text{N}$ $\text{Me}_2\text{Si} \quad \text{N} \quad \text{SiMe}_2$ $ \quad $ $\text{BrN} \quad \text{NBr}$ Si Me_2					
	265							
			$\text{CH}_3 \quad \text{N}$ $\text{Me}_2\text{Si} \quad \text{N} \quad \text{SiMe}_2$ $ \quad $ $\text{CH}_3\text{-N} \quad \text{N-CH}_3$ Si Me_2	344	183			
				332	320			

332 346

- (a)
285 (b)



334
316 (a)
211 (b) 82



296
246 (a)
-45 (b)



-62

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N-OH}$ 280
 $\text{H}_2\text{N-O-CH}_2\text{-Ph}$ 250
 $\text{Me}_2\text{N-NH}_2$ 317 (a)
 275 (b)
 $\text{Me}_2\text{N-NMe}_2$ 272
 $(\text{a})(\text{b})(\text{a})$
 $\text{Me}_2\text{N-N=N-NMe}_2$ 275 (a)
 -29 (b)

tieferem Feld liegt als $[(CH_3)_3Si]_2NCl$, gleiches gilt auch für die cyclischen Verbindungen $(XNSiMe_2)_3$ ($X = Cl, Br$). Für $(Me_3Si)_2NJ$ findet man dann sogar eine Hochfeldverschiebung von 61 ppm gegenüber $(Me_3Si)_2NH$. Dies läßt vermuten, daß hier Nachbargruppenanisotropie-Effekte eine Rolle spielen können, deren Auswirkung auf $\mathcal{J}^{14}N$ jedoch ohne gute strukturelle Kenntnisse nicht vorhersagbar sind.

In Hydrazinen sind bestimmte Strukturen bevorzugt, in denen die freien Elektronenpaare der Stickstoffe eine minimale Wechselwirkung haben, was offensichtlich Konsequenzen für $\mathcal{J}^{14}N$ hat, denn $\mathcal{J}^{14}N$ liegt allgemein bei etwas tieferem Feld als man es auf Grund der Elektronegativität des Stickstoffs erwarten sollte. Jedoch läßt sich auch hier zeigen, daß der induktive Effekt der Alkyl- oder Trimethylsilylgruppen am Stickstoff zum Tragen kommt²⁸⁾.

Im Tetrakis(trimethylsilyl)-tetrazen liegt $\mathcal{J}^{14}N$ für die $-N=N-$ Gruppe im Bereich, der für diese Verbindungen erwartet wird²⁹⁾.

Dies gilt ebenso für $Me_3Si-N=N-SiMe_3$, während $\mathcal{J}^{14}N$ der $(Me_3Si)_2N$ -Gruppe bei vergleichsweise tiefem Feld liegt, ein Hinweis darauf, daß die freien Elektronenpaare der Stickstoffe sich am π -System beteiligen, der lokale paramagnetische Term nimmt dann zu und eine Entschirmung der Kerne ist die Folge.

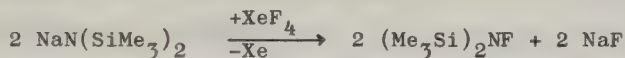
Die ^{14}N -Resonanzen für $[(CH_3)_3Si]_2-N-N \equiv C$ ^{(a) (b)} belegen eindeutig die Isonitrilstruktur. Die Verschiebung des Stickstoffs (a) liegt in dem Bereich, den man für die Bis(trimethylsilyl)-aminogruppe mit einem elektronegativen Substituenten erwartet.

2.1.4. Einzelheiten zur Darstellung silylierter Halogenamine und von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NOSO}_3\text{SiMe}_3$

a. Silylierte Fluoramine

Fluoramine sind seit längerem bekannt⁹⁾. Trotz verschiedener Versuche gelang es bisher nicht, silylierte Fluoramine darzustellen.

Natrium-bis(trimethylsilyl)amid sollte mit Xenontetrafluorid zum N-Fluor-bis(trimethylsilyl)amin wie folgt reagieren:



Bei 0°C erfolgte jedoch eine heftige Reaktion mit Flammenerscheinung und Zerstörung des Glasgefäßes. Bei der Untersuchung des schwarzen Rückstands explodierte dieser heftig, so daß von einer weiteren Aufarbeitung Abstand genommen wurde (Versuch 1).

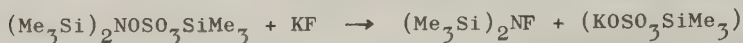
Ein anderer Weg, um zu einem silylierten Fluoramin zu kommen, könnte in einer nucleophilen Substitution von X in geeigneten Verbindungen $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{NX}$ bestehen, z.B.



Am Hochvakuum getrocknetes Kaliumfluorid reagiert jedoch nicht meßbar mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NCl}$. Selbst mit Kronenether 4,7,13,16,21,24-Hexa-oxa-1-10-diazabicyclo-8,8,8-hexacosan gelöstes KF brachte keinen Erfolg, da das Chloramin mit dem Kronenether abreagierte (Versuch 2).

Schließlich konnte auch die durch Einschlebung von SO_3 in Trisilylhydroxylamin dargestellte Tris(trimethylsilyl)-hydroxyl-

amin-0-sulfonsäure $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NOSO}_3\text{SiMe}_3$ (Versuch 26) nicht gemäß



mit KF in Hexamethylphosphortrisamid umgesetzt werden.

$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NF}$ wird nicht erhalten; man findet nur $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ und Me_3SiF (Versuch 3).

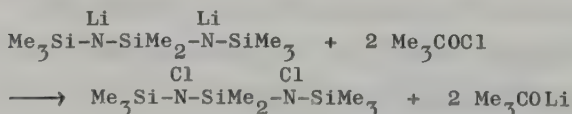
b. Silylierte Chloramine

Die Darstellung silylierter Chloramine erfolgt wie eingangs beschrieben durch Umsetzung der entsprechenden Silylamine oder deren Lithiumsalze mit Me_3COCl bei tiefen Temperaturen. So erhält man gemäß

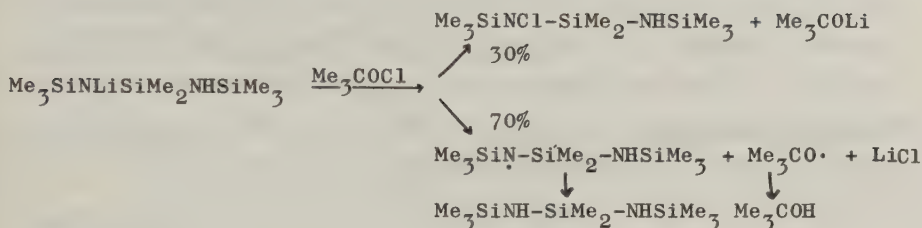


Trimethylsilylchloramin als zersetzliche Verbindung. Die Gleichgewichtsverschiebung der Reaktion beruht auf der Entfernung des Me_3COH aus dem Gleichgewicht durch Auskristallisation bei tiefen Temperaturen.

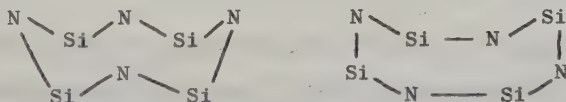
Die Chlorierung der Verbindung $\text{Me}_3\text{SiN}^{\text{H}}\text{-SiMe}_2\text{-N}^{\text{H}}\text{-SiMe}_3$ mit tert.-Butyl-hypochlorit führt nur zur Substitution von einem Wasserstoff durch Chlor und man erhält $\text{Me}_3\text{SiN}^{\text{Cl}}\text{-SiMe}_2\text{-N}^{\text{H}}\text{-SiMe}_3$ (Versuch 8,9). Beide Wasserstoffe lassen sich erst chlorieren, wenn H durch Lithium ersetzt und die Chlorierungsgeschwindigkeit dadurch erhöht wird (Versuch 11).



$\text{Me}_3\text{SiNLi-SiMe}_3\text{-NHSiMe}_3$ reagiert gemäß:

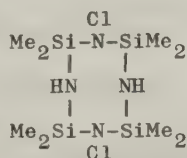


Im Gegensatz zu Hexamethylcyclotrisilazan, einem gewellten Sechsring ($\angle \text{NSiN} = 111^\circ$, $\angle \text{SiNSi} = 117^\circ$)¹⁰⁾, bei dem sich alle stickstoffgebundenen Wasserstoffe im Molekül durch Chlor ersetzen lassen (Versuch 12), gelingt dies bei der entsprechenden Achtringverbindung, dem Octamethylcyclotetrasilazan nicht (Versuch 15). Nur drei der vorhandenen vier Stickstoffatome im Molekül lassen sich chlorieren. Kristallisiertes Octamethylcyclotetrasilazan enthält zu gleichen Teilen Moleküle in der Sessel- und in der Wannenform¹¹⁾.



Die Kalottenmodelle der beiden Formen lassen ein vierfach chloriertes Octamethylcyclotetrasilazan durchaus möglich erscheinen. Offensichtlich nimmt die Geschwindigkeit der Chlorierung mit zunehmendem Chlorierungsgrad ähnlich wie im Falle der Chlorierung von $\text{Me}_3\text{Si-NH-SiMe}_2\text{-NH-SiMe}_3$ ab. Ein vierfach chloriertes $(\text{Me}_2\text{Si-NH})_4$ erhält man möglicherweise nach vorausgehender Substitution der Wasserstoffe durch Lithium.

Bei der Umsetzung von Octamethylcyclotetrasilazan mit Me_3COCl im Molverhältnis 1:2 erhält man Dichlor-octamethylcyclotetrasilazan (Versuch 14). Da das ^1H -NMR-Spektrum nur ein Protonensignal P für die CH_3 -Gruppe zeigt, muß die Verbindung folgende Struktur aufweisen:



c. Silylierte Bromamine

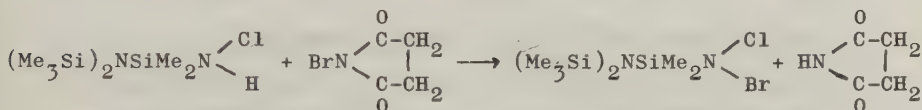
Durch Bromierung silylierter Amine mit N-Bromsuccinimid in Tetrachlorkohlenstoff bis -20°C können verschiedene Dibromamine hergestellt werden. Für die Darstellung von Monobromaminen ist offensichtlich die Reaktionstemperatur zu hoch (CCl_4 wird unterhalb -25°C fest); sie disproportionieren teilweise gemäß (Versuch 17):



Besondere Probleme bereitete die Darstellung von $\text{Me}_3\text{SiNBr}_2$ (Versuch 16). Eine Umsetzung in CCl_4 bei -20°C führte nur zu Zersetzungsprodukten. Eine andere Umsetzung in CH_2Cl_2 bei -78°C ergab ein Gemisch aus monobromierten und dibromierten Aminen sowie Trimethylsilylsuccinimid. Eine Auftrennung war nicht möglich.

Für die Darstellung von N-Bromverbindungen des Hexamethylcyclotrisilazans (Versuch 20) und des Octamethylcyclotetrasilazans (Versuch 21) gilt entsprechendes wie für die Darstellung der N-Chlorverbindungen (s. Tab.1).

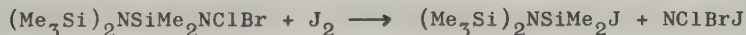
Wegen der Stabilität von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NHCl}$ lag es nahe, das stickstoffgebundene H-Atom durch Brom zu ersetzen und so ein gemischtes Halogenamin darzustellen.



(Versuch 6).

Die ockerfarbene Verbindung ist bei Zimmertemperatur einige Zeit metastabil. Dann zersetzt sie sich hauptsächlich zu Brom und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{Cl}$.

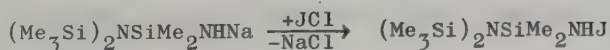
Die Spaltung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NClBr}$ an der Si-N-Bindung mit Jod könnte zu dem noch unbekannten Halogenamin NClBrJ führen:



Dieser Umsatz wurde in einer speziellen Apparatur durchgeführt (Versuch Nr. 7), die direkt mit dem Massenspektrometer verbunden war. Im Massenspektrum erkennt man jedoch zur Zerfallsprodukte wie J_2 , Br_2 , JBr . Ein NClBrJ -Molekül läßt sich nicht nachweisen. Möglicherweise zersetzt sich die Verbindung bereits an den Metallteilen des Einlaßsystems.

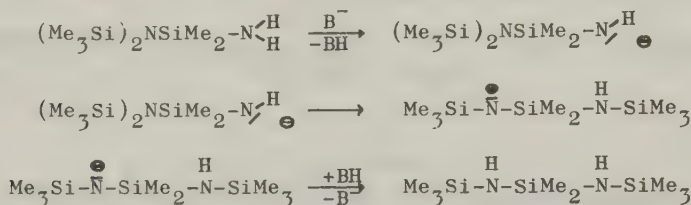
d. Silylierte Jodamine

Bisher ist nur N-Jodhexamethyldisilazan als silyliertes Jodamin bekannt⁵⁾. Da $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NH}_x\text{Hal}_z$ ($x+z = 2$, $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$) aussergewöhnlich stabil sind, sollten auch Mono- oder Dijodamine gemäß



zugänglich sein. Die Reaktion scheitert jedoch bereits an der

Darstellung des Ausgangsprodukts. Unter Einfluß von Basen (NaNH_2) lagert sich $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NH}_2$ um in $\text{Me}_3\text{Si}-\overset{\text{H}}{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}}-\text{SiMe}_2-\overset{\text{H}}{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}}-\text{SiMe}_3$ (Versuch 23):



Selbst die Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NH}_2$ mit Lithiumbutyl bei -78°C führt zum umgelagerten Produkt (Versuch 51).

Als weiteres Jodierungsmittel kommt noch N-Jodsuccinimid in Betracht. Wie in einem anderen Fall⁵⁾ reagiert es jedoch nicht mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_3\text{NH}_2$; die Ausgangsverbindung wird unverändert zurückerhalten (Versuch 25).

e. Zur Darstellung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NOSO}_3\text{SiMe}_3$

Der Wasserstoff im Hexamethyldisilazan läßt sich durch Halogene ersetzen^{5,6)}. Die Halogene in diesen Verbindungen des Typs $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NX}$ konnten bisher noch nicht nucleophil gegen andere Gruppen ausgetauscht werden. Eine Substituierbarkeit erwartet wird jedoch von dem besonders elektronegativen Rest $\text{X} = \text{OSO}_3\text{SiMe}_3$. Nach Schmidbaur^{12,13)} läßt sich SO_3 in Si-N, Si-O- sowie Si-Cl-Bindungen einschieben. Durch SO_3 -Einschiebung in Tris(trimethylsilyl)-hydroxylamin erhält man, wie wir nun fanden, das gewünschte $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NOSO}_3\text{SiMe}_3$:



(Versuch 26).

Die Reinigung der Verbindung ist jedoch schwierig, da das Nebenprodukt Bis(trimethylsilyl)sulfat nur schwierig abzutrennen ist.

2.2. Versuche zur Darstellung eines Siladiaziridins durch Stickstoff-Wurtz-Synthese

2.2.1. Allgemeines

Als Ausgangsverbindung für die Synthese eines $\text{-}\overset{\text{Si}}{\text{N}}\text{-}\text{N-}$ -Dreirings ("Siladiaziridin") sollte sich die folgende Verbindung $\text{R-NH-SiMe}_2\text{-NH-R}$ besonders gut eignen. Mit $\text{R} = \text{SiMe}_3$ und $\text{R} = \text{Phenyl}$ sind diese Substanzen seit längerem bekannt. Während $\text{Me}_3\text{SiNH-SiMe}_2\text{-NHSiMe}_3$ durch eine fünfstufige Synthese nach Wannagat¹⁴⁾ erhalten wird, läßt sich $\text{PhNH-SiMe}_2\text{-NHPh}$ auf einfache Weise aus Anilin und Dimethyldichlorsilan darstellen^{15,16)}. Durch oxidative Entfernung der beiden Wasserstoffe von $\text{RNH-SiMe}_2\text{-NHR}$ mit geeigneten Oxidationsmitteln sollte man zu einem Biradikal $\text{R}\dot{\text{N}}\text{-SiMe}_2\text{-}\dot{\text{N}}\text{R}$ ($\text{R} = \text{SiMe}_3, \text{Phenyl}$) gelangen. Durch intramolekulare Verknüpfung der Stickstoffatome könnte sich dann das gewünschte Siladiaziridin bilden.

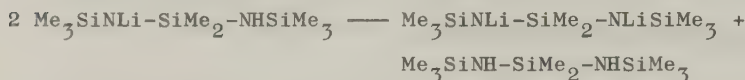


Präparativ besser beherrschbar ist wohl die Oxidation der entsprechenden Lithiumsalze. Als Oxidationsmittel sollten M_3COCl , J_2 , JCl , O_2 und TosCl verwendet werden.

Mit Lithiumbutyl (LiBu) in Pentan gelingt nach Fink¹⁷⁾ die Metallierung gemäß:



Unter geeigneten Bedingungen läßt sich auch $\text{Me}_3\text{SiNLi-SiMe}_2\text{-NHSiMe}_3$ isolieren. Eine Reindarstellung dieser Verbindung ist allerdings schwierig, da sie beim Erhitzen disproportioniert



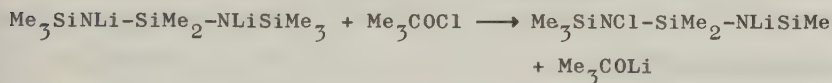
Aus $\text{PhNH-SiMe}_2\text{-NHPh}$ läßt sich in analoger Weise das Dilithiumsalz dieser Verbindung erhalten (Versuch 32).

Nachfolgend sind die durchgeführten Umsetzungen zusammengefaßt.

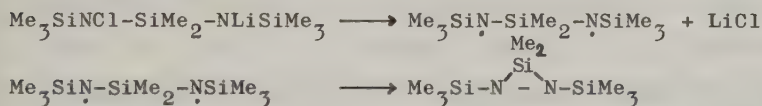
Vers.	Ausgangsverbindung	Reaktand	Lsm.	Beding.	Ergebnis
27	$(\text{Me}_3\text{SiNLi})_2\text{SiMe}_2$	Me_3COCl	Pe	-78°C	$(\text{Me}_3\text{SiNH})_2\text{SiMe}_2 + (\text{Me}_3\text{SiNClSiMe}_2\text{NHSiMe}_3)$
27	$(\text{Me}_3\text{SiNLi})_2\text{SiMe}_2$	Me_3COCl	Et_2O	-78°C	$(\text{Me}_3\text{SiNH})_2\text{SiMe}_2$
28	$(\text{Me}_3\text{SiNLi})_2\text{SiMe}_2$	J_2	Pe	-78°C	$(\text{Me}_3\text{SiNH})_2\text{SiMe}_2$
28	$(\text{Me}_3\text{SiNLi})_2\text{SiMe}_2$	J_2	THF	-78°C	$(\text{Me}_3\text{SiNH})_2\text{SiMe}_2$
29	$(\text{Me}_3\text{SiNLi})_2\text{SiMe}_2$	JCl	Bz	RT	$(\text{Me}_3\text{SiNH})_2\text{SiMe}_2$
10	$\text{Me}_3\text{SiNLiSiMe}_2\text{NHSiMe}_3$	Me_3COCl	Pe	-78°C	$(\text{Me}_3\text{SiNH})'_2\text{SiMe}_2 + \text{Me}_3\text{SiNClSiMe}_2\text{NHSiMe}_3$
30	$(\text{Me}_3\text{SiNLi})_2\text{SiMe}_2$	CuCl_2	Pe	-78°C	unlösliche, rote bis 180°C / HV nicht destillierbare Subst.
31	$(\text{Me}_3\text{SiNLi})_2\text{SiMe}_2$	CuCl/O_2	Et_2O	RT	zähes Öl und etwas $(\text{Me}_3\text{SiNH})_2\text{SiMe}_2$
33	$(\text{PhNLi})_2\text{SiMe}_2$	Me_3COCl	Et_2O	-78°C	$(\text{PhNH})_2\text{SiMe}_2$
33	$(\text{PhNLi})_2\text{SiMe}_2$	Me_3COCl	Pe	-78°C	$(\text{PhNH})_2\text{SiMe}_2$
34	$(\text{PhNLi})_2\text{SiMe}_2$	O_2	Bz	RT	schwarze, teerige Substanzen

2.2.2. Zur Reaktion von $(\text{Me}_3\text{SiNLi})_2\text{SiMe}_2$ mit Me_3COCl , J_2 , JCl

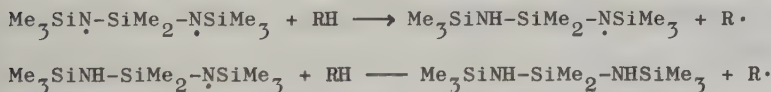
Bei der Chlorierung von einem Mol $(\text{Me}_3\text{SiNLi})_2\text{SiMe}_2$ mit einem Mol Me_3COCl in Pentan erwarteten wir folgenden Reaktionsablauf:



In einer Folgereaktion sollte sich dann LiCl abspalten, wobei das entstehende Diradikal unter N-N-Verknüpfung abreagieren sollte:

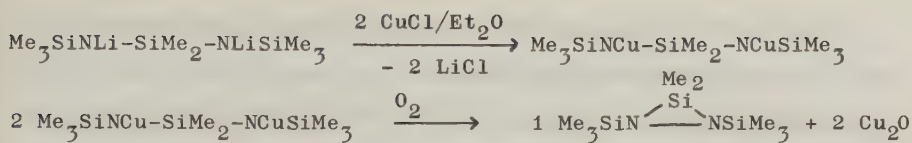


In der Tat entsteht LiCl in der geforderten Menge; es findet jedoch keine N-N-Verknüpfung statt, sondern das Biradikal reagiert mit dem Lösungsmittel RH unter Wasserstoffentzug:



In Ether als Lösungsmittel reagiert Me_3COCl mit $(\text{Me}_3\text{SiNLi})_2\text{SiMe}_2$ ausschließlich zu $\text{Me}_3\text{SiNH-SiMe}_2\text{-NHSiMe}_3$ ab, während man in Pentan auch N-chloriertes Silylamin erhält (ca. 30%). (Versuch 27), wohl als Folgeprodukt von zunächst gebildetem $\text{Me}_3\text{SiNH-SiMe}_2\text{-NHSiMe}_3$. Entsprechend erhält man bei der Oxidation von $\text{Me}_3\text{SiNLi-SiMe}_2\text{-NLSiMe}_3$ mit J_2 und JCl $\text{Me}_3\text{SiNH-SiMe}_2\text{-NHSiMe}_3$ (Versuch 28, 29).

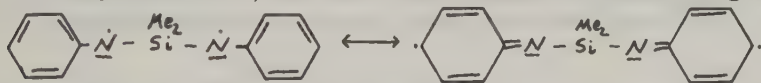
2.2.3. Zur Reaktion von $(\text{Me}_3\text{SiLi})_2\text{SiMe}_2$ mit CuCl bzw. CuCl_2



Ein Ringschluß findet jedoch nicht statt, das nach der Oxidation entstehende zähe Öl zeigt im $^1\text{H-NMR}$ neben vielen anderen Signalen auch in untergeordnetem Maße die charakteristischen Signale von $\text{Me}_3\text{SiNH-SiMe}_2\text{-NHSiMe}_3$ (Versuch 31).

2.2.4. Zur Reaktion von $\text{PhNLi-SiMe}_2\text{-NLiPh}$ mit Me_3COCl und O_2

Ein Biradikal vom Typ $\text{R-N-SiMe}_2\text{-N-R}$ dürfte umso stabiler sein, je mehr die Reste R die Radikalstruktur stabilisieren. Wenn R ein Phenyl-Rest ist, so wäre eine mesomere Struktur möglich:

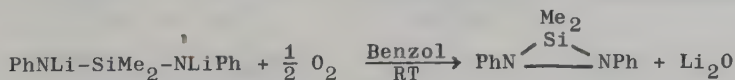


Die benötigte Verbindung $\text{PhNLi-SiMe}_2\text{-NLiPh}$ wurde durch zweimalige Metallierung mit LiBu in Pentan aus $\text{PhNH-SiMe}_2\text{-NPh}$ hergestellt (Versuch 32). Bei den Umsetzungen von $(\text{PhNLi})_2\text{SiMe}_2$ mit Me_3COCl in Ether und Pentan, bei -78°C , erhielten wir die Ausgangsverbindung $(\text{PhNH})_2\text{SiMe}_2$ zurück (Versuch 33).

Durch Oxidation von Lithiumorganylen mit O_2 lassen sich C-C-Verknüpfungen erreichen:



Es sollte untersucht werden, ob diese Reaktion auf $\text{PhNH-SiMe}_2\text{-NPh}$ übertragbar ist. Eine oxidative Verknüpfung der beiden N-Atome würde zu einem Dreiring führen gemäß:

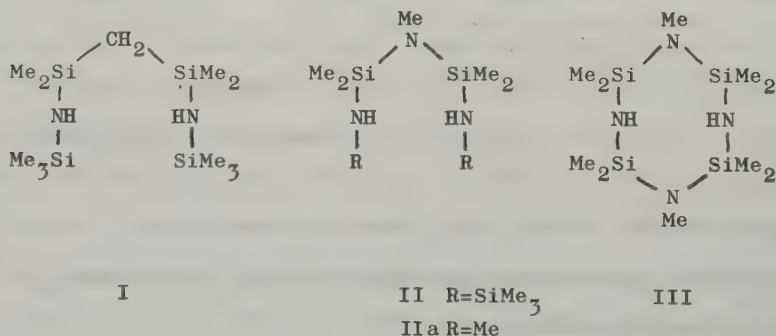


Der bei großer Verdünnung der Reaktionspartner ausgeführte Umsatz ergibt jedoch nur schwarze, teerige und offensichtlich polymere Substanzen, die nicht weiter untersucht wurden (Versuch 34).

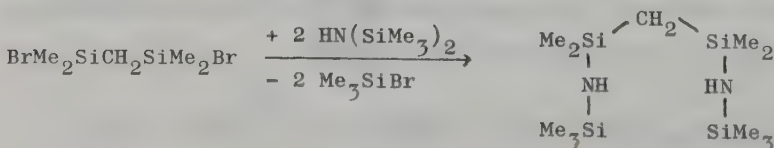
2.3. Versuche zur Bildung von N-N-haltigen Fünfringen durch N-N-Wurtz-Synthese

2.3.1. Allgemeines

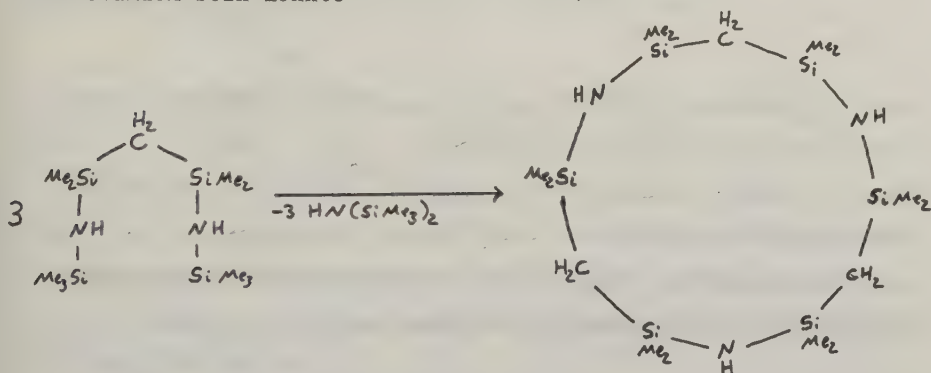
Im Falle einer Wurtz-Synthese mit $R-NH-SiMe_2-NH-R$ entstehen gespannte 3-Ringe. Günstiger sind 5-Ring-Systeme, denen eine besondere Stabilität zukommt. Deshalb sollte versucht werden, die Wurtz-Synthese mit $R-NH-SiMe_2-Y-SiMe_2-NH-R$ - Verbindungen durchzuführen. Als Ausgangsverbindungen bieten sich die Systeme I, II und III an:

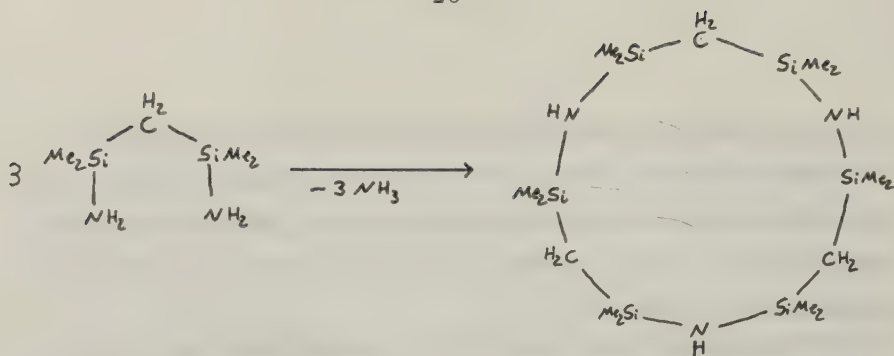


Zur Darstellung von I wurde versucht, $BrMe_2SiCH_2SiMe_2Br$ gemäß



mit Hexamethyldisilazan umzusetzen (Versuch 35). I konnte jedoch nicht isoliert werden. In unübersichtlichen Reaktionen entstehen eine Reihe von Verbindungen, unter anderem auch ein zwölfgliedriges Imin, welches durch Silazanabspaltung aus I entstanden sein könnte

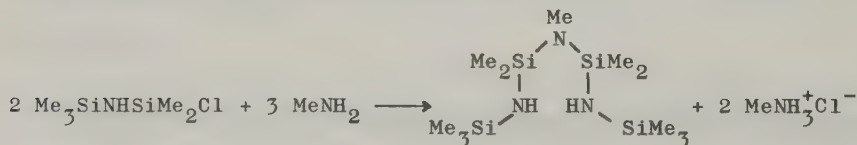




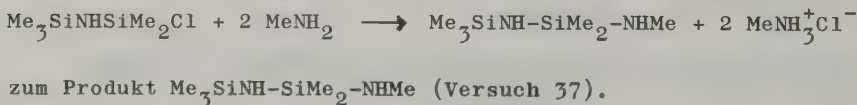
Die Verbindung wurde durch Analysen und Massenspektrum eindeutig charakterisiert (Versuch 36).

Eine Verbindung, die zur N-N-Verknüpfung geeignet sein sollte, wäre auch II bzw. IIa.

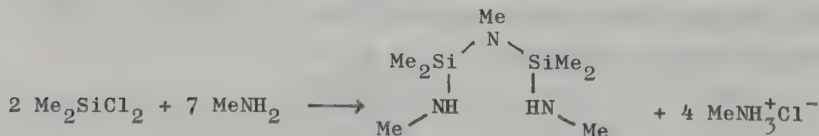
Die Darstellung von II sollte durch Kondensation von Methyamin MeNH_2 mit 2 Mol $\text{Me}_3\text{SiNHSiMe}_2\text{Cl}$ möglich sein:



Die Umsetzung von MeNH_2 mit $\text{Me}_3\text{SiNHSiMe}_2\text{Cl}$ führte jedoch nicht zu II, sondern gemäß:



Die Verbindung IIa sollte durch Umsatz von Me_2SiCl_2 mit MeNH_2 in einem aprotischen Lösungsmittel entstehen¹⁹⁾:

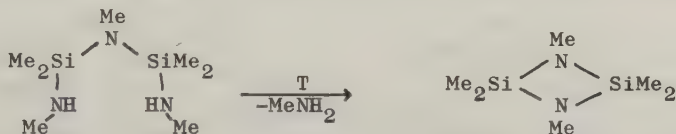


Es bildet sich jedoch in großer Ausbeute (ca. 90%)

MeNH-SiMe₂-NHMe gemäß:

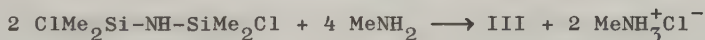


IIa entsteht möglicherweise in geringer Menge, spaltet jedoch MeNH₂ ab und geht in eine Vierringverbindung über.

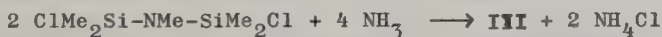


Ebenfalls entstehen noch verschiedene andere Produkte in geringer Menge. Ihre Struktur konnte bisher nicht geklärt werden.

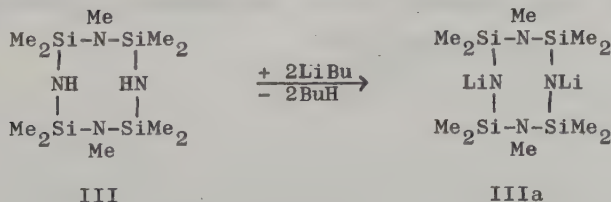
Die Verbindung III sollte durch Umsetzung von ClMe₂Si-NH-SiMe₂Cl mit MeNH₂ entstehen:



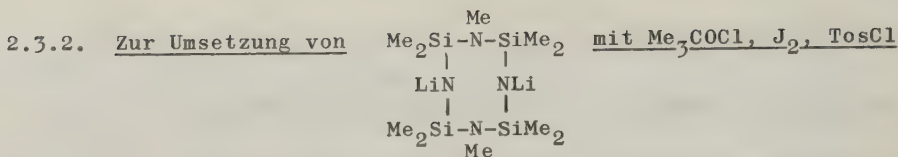
Außerdem kann III nach Wannagat²⁰⁾ aus 1,3-Dichlorpentamethyldisilazan und Ammoniak dargestellt werden:



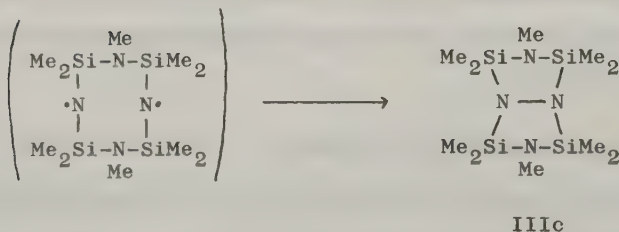
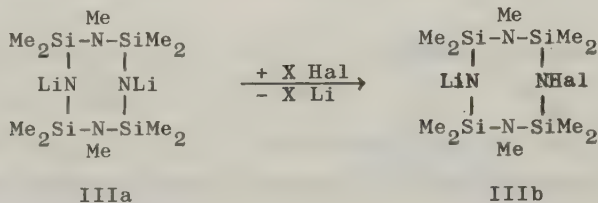
Durch Umsetzung von III mit 2 Mol LiBu ist das Dilithiumsalz von III leicht zugänglich:



(Versuch 38)

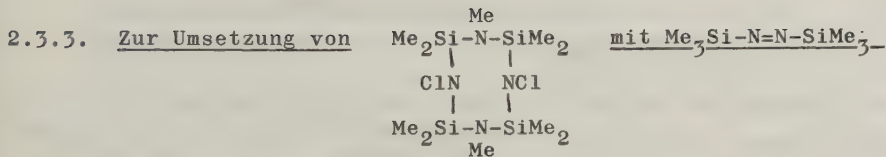


Folgender Reaktionsablauf wurde erhofft (XHal = Me₃COCl, JJ, TosCl)

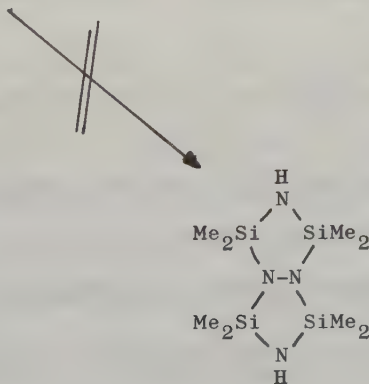
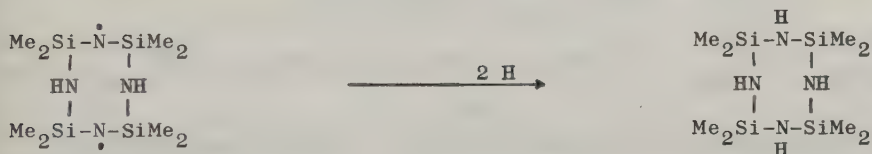
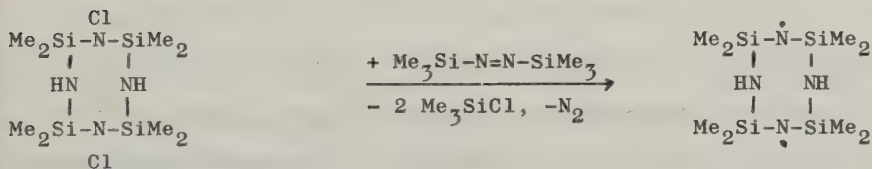


Das dabei entstehende Hydrazin IIIc ist bereits bekannt und wurde von Wannagat synthetisiert²¹⁾. Somit ist ein direkter Vergleich des Synthesergebnisses möglich.

Die Reaktion führte auch tatsächlich zu LiHal, das entstehende Biradikal nimmt jedoch offenbar H aus dem Lösungsmittel auf und es entsteht III (Versuch 39,40).



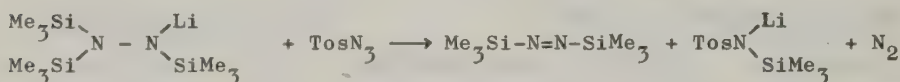
Ähnlich wie die oben beschriebenen Versuche führte die Umsetzung



2.4. Versuche zur Oxidation von $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2]_2\text{N}_2\text{H}_2$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{N}_2\text{H}_2\text{Me}$

Die Bildung von N-N-haltigen Drei- und Fünfringen durch N-N-Wurtz-Synthesen ist bisher nicht gelungen. In weiteren Versuchen sollte die Möglichkeit der Bildung von silylierten Diimininen ("N-N-Zweiring") durch Oxidation von Hydrazinen untersucht werden. Als Ausgangsprodukte wurden Hydrazine mit der sperrigen $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2$ -Gruppe verwendet in der Hoffnung, daß hierdurch die Reaktionsendprodukte stabilisiert werden.

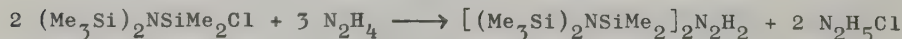
Die klassische Darstellung von Bis(trimethylsilyl)diimin^{7,22}) erfolgt durch Oxidation von Lithiumtris(trimethylsilyl)hydrazid mit Tosylazid, gemäß ($\text{Tos} = \text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$):



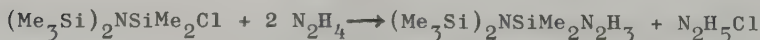
Auf dem gleichen Weg sollte ein Diimin mit zwei $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2$ -Resten darstellbar sein.

Zur Synthese des hierzu benötigten Ausgangsprodukts

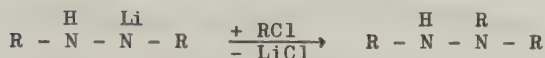
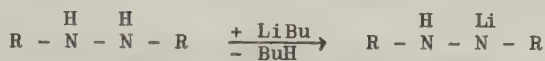
$[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2]_3\text{N}_2\text{H}$ wurde $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{Cl}$ mit N_2H_4 umgesetzt. Man erhält hierbei hauptsächlich das zweifach substituierte Hydrazin gemäß (Versuch 43):



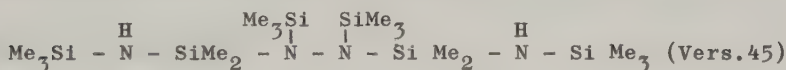
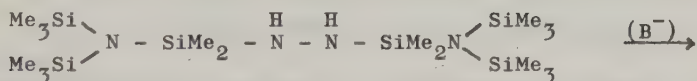
Bei großem Hydrazinüberschuß (Molverhältnis 1:5) gelingt auch die Isolation des monosubstituierten Hydrazins (Versuch 44).



Die Einführung des dritten $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2$ -Restes sollte analog der Darstellung von Tris(trimethylsilyl)hydrazin über eine vorherige Metallierung mit LiBu gelingen:

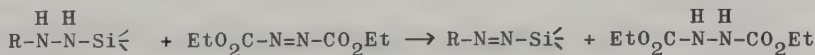


Unter dem Einfluß von Basen lagert sich das substituierte Hydrazin $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2)_2\text{R}_2\text{H}_2$ jedoch um und man erhält ein tetra-silyliertes Hydrazin:

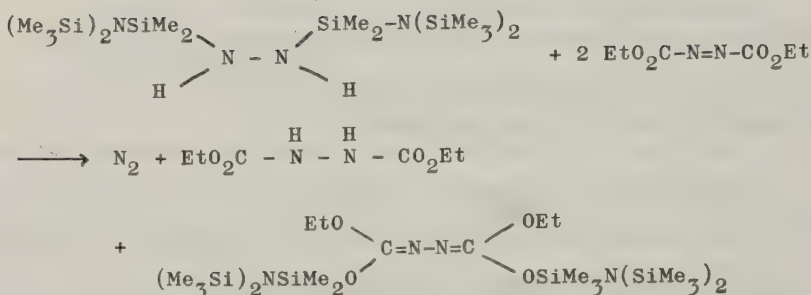


Das zur Bildung von $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2]_2\text{N}_2$ auf dem notwendige Hydrazin $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2]_3\text{N}_2\text{H}$ kann nicht erhalten werden.

Die direkte Oxidation eines Hydrazins des Typs R-NH-NH-Si ($\text{R} =$ Organylrest) mit Azodicarbonester führt nach Untersuchungen von W. Schneid²³⁾ zu Diimin und Hydrazodicarbonester

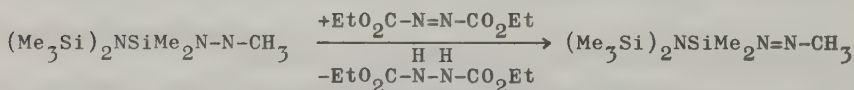
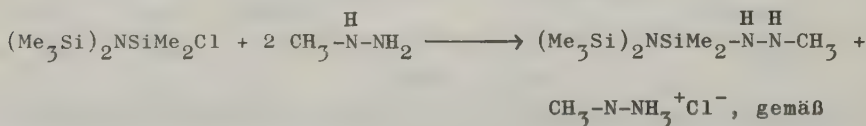


Bei der Umsetzung von $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2]_2\text{N}_2\text{H}_2$ mit Azodicarbonester entwickelt sich N_2 und man erhält den Hydrazoester sowie noch silylierten Azoester (Versuch 46) gemäß:

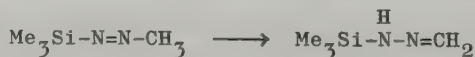


Die Reaktion führt offensichtlich über das gesuchte Diimin, welches aber wie $\text{Me}_3\text{Si-N=N-SiMe}_3$ ⁷⁾ den Azoester augenblicklich silyliert.

Zum Unterschied von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{N}_2\text{H}_2$ konnte das folgendermassen darstellbare Hydrazin $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{N}_2\text{H}_2\text{Me}$

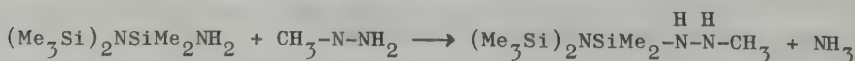


oxidiert werden (Versuch 49). Das entstehende tiefrote Diimin $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{N=N-Me}$ ist extrem stabil und bleibt selbst bei 6-8 stündigem Erhitzen auf 150°C unverändert. Eine Hydrid-Verschiebung, wie sie bei Methyltrimethylsilyldiimin beobachtet wurde²³⁾



tritt hier nicht auf.

Nebenbemerkung: Ein Versuch, das Ausgangshydrazin gemäß



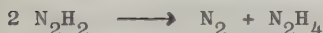
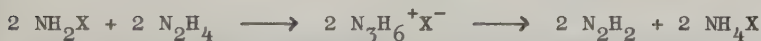
darzustellen, scheiterte. Bei -78°C findet keine Umsetzung statt. Ein weiterer Versuch, bei der Temperatur des siedenden Ethers (38°C) führte unter Einfluß der Base Methylhydrazin zur Umlagerung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NH}_2$ in $\text{Me}_3\text{Si-NH-SiMe}_2\text{-NH-SiMe}_3$ (Vers.47).

2.5. Zur Umsetzung von NH_2OR mit Hydrazin ($\text{R} = \text{Sulfonylrest}$)
(Versuch zur Darstellung von Triazan)

Bekanntlich zersetzt sich Halogenamin NH_2X in Anwesenheit von Hydrazin leicht gemäß ($\text{X} = \text{Cl}$)



Die Reaktion könnte unter anderem über eine N-N-Wurtz-Synthese nach



ablaufen. Das Zwischenprodukt $\text{N}_3\text{H}_6^+\text{X}^-$ läßt sich leider nicht isolieren, der Mechanismus also nicht überprüfen.

Wie nach Arbeiten von Feher und Lincke bekannt ist³⁶⁾, setzt sich auch Hydroxylamin-O-Sulfonsäure NH_2X ($\text{X} = \text{OSO}_3\text{H}$) mit Hydrazin um, wobei sich eine Additionsverbindung $\text{N}_3\text{H}_7\text{SO}_4$ isolieren läßt, für die formal folgende Struktur denkbar ist:

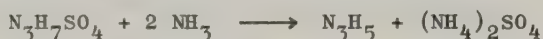


Gegen ein Salz der Formel $(\text{N}_2\text{H}_3)^+ (\text{NH}_4)^+ \text{SO}_4^{--}$ spricht die chemische Verschiebung in ^{14}N -Kernresonanzspektren. $\text{N}_3\text{H}_7\text{SO}_4$ zeigt in Lösung nur einen Peak im "Azanbereich" bei $+330 \text{ ppm}$ gegen e.NO_3^- .

(NH_4^+ : +355 ppm, N_2H_5^+ : kein Signal beobachtbar, $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{NSiMe}_3$: -62 ppm; $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{N}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$: +246 (a) -45 (b)).

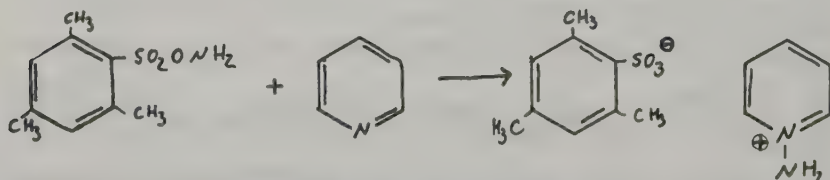
$\text{N}_3\text{H}_7\text{SO}_4$ ist also wohl als Triazaniumsulfat anzusprechen.

Die Thermolyse von Triazaniumsulfat im Hochvakuum ($< 10^{-4}$ Torr) liefert N_2H_2 (Versuch 63), das nach Untersuchungen von G.Fischer und H.Bachhuber in der trans-Konfiguration vorliegt. Die Abspaltung von Diimin, die bereits langsam bei Raumtemperatur erfolgt, hat präparativen Wert: Das gebildete Diimin kann $-\text{CC}-$ und $-\text{NN}-$ Doppelbindungen hydrieren (Versuche 64,65). Die Umsetzung von Triazaniumsulfat mit Ammoniak führt, wie gefunden wurde (versuch 63), nicht nach

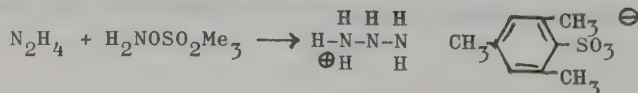


zu Triazan. Im Massenspektrum des flüchtigen Anteils findet man nur die Massen $m/e = 45$ (N_3H_3) und $m/e = 30$ (N_2H_2), aber nicht $m/e = 47$ (N_3H_5).

Ähnlich wie Hydroxylamin-O-Sulfonsäure hat sich Hydroxylamin-O-Mesitylsulfonsäure ²⁵⁾ in der organischen Chemie als Aminierungsmittel zur Knüpfung von N-N-Bindungen bewährt (N-N-Wurtz-Synthese) ²⁶⁾, z.B.

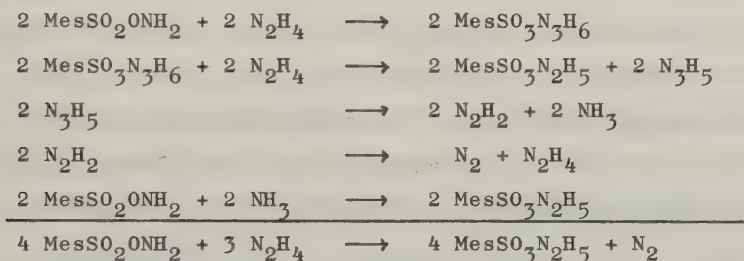


Die Umsetzung mit Hydrazin sollte analog zu Triazaniummesitylsulfonat führen gemäß:



Die Reaktion wurde bei 0°C in Methylenchlorid durchgeführt. Dabei ließ sich eine leichte Gasentwicklung beobachten. Der ausgefallene Niederschlag wurde analysiert und als Hydrazinium-mesityl-sulfonat erkannt (Versuch 62).

Für die Reaktion ist folgender Ablauf denkbar:



2.6. Zusammenfassung der Ergebnisse

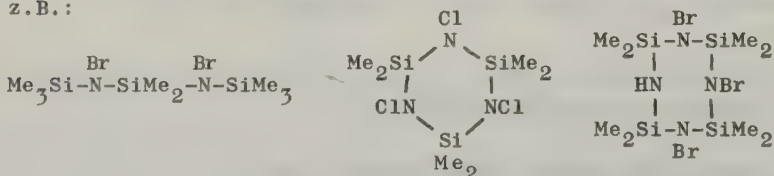
2.6.1. Darstellung einiger N-Halogensilylamine

Die Stabilität von Halogenaminen, die Trimethylsilylgruppen enthalten, $(\text{Me}_3\text{Si})_x\text{NH}_y\text{Hal}_z$ ($x+y+z = 3$) nimmt, wie bekannt ist^{5,6)}, in der Richtung $\text{Hal}=\text{Chlor} > \text{Brom} > \text{Jod}$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NHal} > \text{Me}_3\text{SiNHal}_2 > \text{Me}_3\text{SiNHal}$ ab. Sie hängt, wie nunmehr gefunden wurde, auch von der Sperrigkeit der Silylgruppe ab. So zersetzt sich beispielsweise das erstmals isolierte Trimethylsilylmonochloramin Me_3SiNHCl bereits bei -70°C, während das Monochloramin $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NHCl}$ mit der sperrigen $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2$ -Gruppe selbst bei 150°C unzer setzt destilliert werden kann. Ganz entsprechend zerfällt $\text{Et}_3\text{SiNBr}_2$ schon weit unter 0°C (reines $\text{Me}_3\text{SiNBr}_2$ konnte bisher nicht synthetisiert werden), wogegen $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NBr}_2$ bzw. auch $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NClBr}$ bei Raumtemperatur metastabil ist. Ebenfalls

bei Raumtemperatur stabil sind wohl die Jodamine

$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NHJ}$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NJ}_2$. Wegen der Instabilität des $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NH}_2$ -Gerüsts unter den Jodierungsbedingungen (basisches Milieu) ließen sie sich aber bisher nicht darstellen.

Wie weiterhin gefunden wurde, ändert sich die Stabilität der N-Halogensilylamine nicht wesentlich beim Übergang von Verbindungen mit einer Halogenamino-Gruppierung zu Verbindungen, die mehrere Halogenamino-Gruppierungen enthalten, doch nimmt die Halogenierungsgeschwindigkeit mit zunehmendem Halogenierungsgrad ab. So sind die N-di- bzw. -trichlorierten und -bromierten Derivate von $\text{Me}_3\text{Si-NH-SiMe}_2\text{-NH-SiMe}_3$, $(-\text{Me}_3\text{Si-NH})_3$ sowie $(-\text{Me}_2\text{Si-NH-})_4$, z. B.:

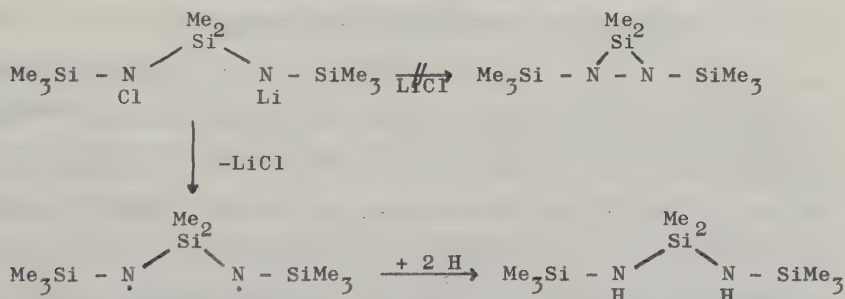


ähnlich stabil wie die monohalogenierten Hexamethyldisilazane $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NCl}$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NBr}$. Andererseits war die Synthese eines wohl beständigen tetrahalogenierten Octamethylcyclotetrasilazans aus Octamethylcyclotetrasilazan wegen zu kleiner Halogenierungsgeschwindigkeit bisher nicht möglich.

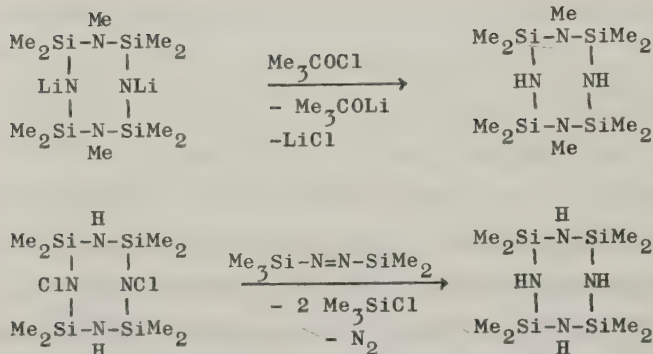
Nicht gelungen ist die Synthese von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NF}$, eines Vertreters der bisher unbekannten Verbindungsklasse der silylierten Fluoramine. Darstellungsversuche die die Umsetzung von $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ mit XeF_4 oder dem erstmals synthetisierten $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-OSO}_3\text{SiMe}_3$ mit KF führten u. a. nur zu Me_3SiF .

2.6.2. Versuche zur Verifizierung der Stickstoff-Wurtz-Synthese

Das Lithiumsalz $\text{Me}_3\text{Si-NLi-SiMe}_2\text{-NH-SiMe}_3$ setzt sich mit tert.-Butylhypochlorit zu $\text{Me}_3\text{Si-NCl-SiMe}_2\text{-NH-SiMe}_3$ um. Ganz entsprechend muß $\text{Me}_3\text{Si-NLi-SiMe}_2\text{-NLi-SiMe}_3$ mit tert.-Butylhypochlorit im Molverhältnis 1:1 zu $\text{Me}_3\text{Si-NCl-SiMe}_2\text{-NLi-SiMe}_3$ abreagieren. Da die Verbindung augenblicklich unter LiCl-Eliminierung abreagiert, läßt sie sich nicht isolieren. Leider erfolgt die LiCl-Abspaltung nicht in der erhofften Weise unter N-N-Verknüpfung (Stickstoff-Wurtz-Synthese), sondern unter Wasserstoffaufnahme aus dem Lösungsmittel gemäß



Auch nach Ersatz der stickstoffgetundenen Trimethylsilylgruppen durch radikalstabilisierende Phenylgruppen wurde keine Bildung eines Silaziridins, sondern nur die Bildung von $\text{Ph-NH-SiMe}_2\text{-NH-Ph}$ beobachtet. Entsprechend negativ verliefen Versuche zur Bildung sterisch besonders begünstigter Fünfringe unter N-N-Verknüpfung. Dabei wurden wie das folgende Formelschema lehrt, Versuche sowohl zur oxidativen Verknüpfung von Lithiumamidgruppen mittels tert.-Butylhypochlorit als auch zur reduktiven Verknüpfung von Chloramingruppen mittels Bis-(trimethylsilyl)-diimin durchgeführt.



2.6.3. Versuche zur Darstellung von Triazan

Das durch die bereits bekannte Reaktion von Hydroxylamin-O-Sulfonsäure mit Hydrazin erhältliche Salz $\text{N}_3\text{H}_7\text{SO}_4$ ist nach ^{14}N -NMR-Spektren als Triazaniumsulfat, $\text{H}_3\text{N}-\text{NH}-\text{NH}_3^{++}\text{SO}_4^{--}$ anzusprechen. Es gelingt nicht, das Triazan N_3H_5 aus dem Salz mittels Ammoniak bei -78°C unersetzt auszutreiben. Offenbar ist Triazan N_3H_5 instabiler als das Triazaniumkation. Letzteres zersetzt sich, wie gefunden wurde, bei Raumtemperatur langsam unter Abgabe von Diimin, N_2H_2 , welches massenspektrometrisch sowie über seine Hydrierfähigkeit bezüglich Doppelbindungen nachgewiesen werden konnte.

3. Experimenteller Teil

3.1. Analysen-, Meß- und Arbeitsmethoden

Die nachfolgend beschriebenen Versuche wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff an einer Hochvakuumapparatur ausgeführt. Die Apparatur bestand aus einer 4stufigen Quecksilber-Diffusionspumpe, einer nachgeschalteten Ölpumpe sowie 2 Vorschaltfallen und 4 Reaktionsfallen. Das maximal erreichbare Hochvakuum war besser als 10^{-3} Torr.

Zur Darstellung der N-Silylhalogenamine wurden spezielle Glasgefäße aus braunem Glas benützt. Vor Beginn eines Versuchs wurde die gesamte Apparatur am Hochvakuum ausgeheizt und mit trockenem Stickstoff oder Argon gefüllt.

Darstellung sowie Thermolysen von Halogenaminen und von Tri-
azaniumsulfat wurden im geschlossenen Abzug oder hinter Schutzgittern durchgeführt.

Zur quantitativen Bestimmung von entwickeltem Stickstoff diente eine mit der HV-Apparatur verbundene Töppler-Pumpe. Pentan, Benzol und Ether wurden mit Molekularsieb getrocknet und anschließend über Natriumdraht aufbewahrt. Methylenchlorid und Tetrachlorkohlenstoff wurden 12 Stunden über P_2O_5 am Rückfluß gehalten und dann abdestilliert.

Stickstoff und Argon als Schutzgase wurden zur Entfernung von Restsauerstoff über einen geheizten Kupfer-Katalysator geleitet und anschließend über Kaliumhydroxid und Magnesiumperchlorat getrocknet.

Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff wurden mikroanalytisch durch Verbrennung bestimmt.

Chlorid und Bromid wurden nach Volhard titriert.

Zur Bestimmung des Oxidationswerts wurde die Substanz in eine Kaliumjodid-Eisessiglösung gebracht. Das ausgeschiedene Jod wurde dann mit Natriumthiosulfat zurücktitriert.

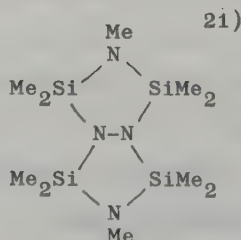
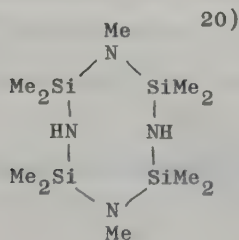
Folgende Geräte standen zur Verfügung:

- a) Kernresonanzspektrometer: Varian A60, A100
- b) Massenspektrometer: Varian CH 7
- c) Perkin-Elmer-Spektrometer IR 21

3.2. Ausgangsverbindungen

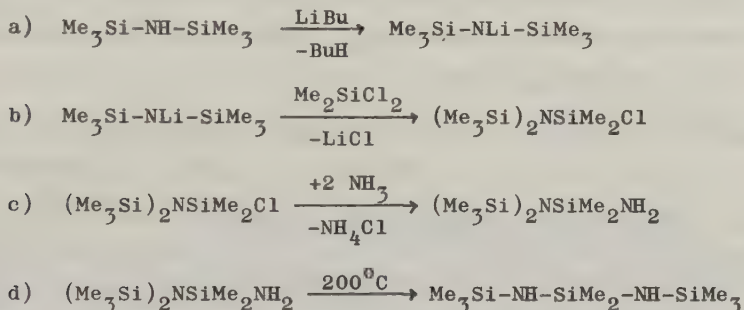
Nach Literaturvorschriften wurden dargestellt:

Hexamethyldisilazan³⁰⁾, N-Lithium-hexamethyldisilazan³¹⁾, N-Natrium-hexamethyldisilazan³¹⁾, Bis(trimethylsilyl)diimin⁷⁾, tert.-Butylhypochlorit³²⁾, N-Chlor-hexamethyldisilazan⁵⁾, N-Jod-hexamethyldisilazan⁵⁾, Hexamethylcyclotrisilazan³³⁾, Octamethylcyclotetrasilazan³³⁾, Mesitylsulfonyl-O-hydroxylamin³⁴⁾, Tris(trimethylsilyl)hydroxylamin³⁵⁾, Triazaniumsulfat³⁶⁾, Ph-NLi-SiMe₂-NLi-Ph^{15,16)}, ClMe₂Si-NH-SiMe₂Cl³⁷⁾, ClMe₂Si-N^{Me}-SiMe₂Cl²⁰⁾,



3.2.1. Umsetzung von $\text{Me}_3\text{Si-NH-SiMe}_2\text{-NH-SiMe}_3$ mit LiBu

Die Darstellung von 1,1,1,3,3,5,5,5-Octamethyltrisilazan erfolgt nach Wannagat¹⁴⁾ auf folgendem Wege:



Die Umsetzung der letzten Verbindung mit Lithiumbutyl erfolgt wie folgt (vgl. auch l.c.³⁹⁾):

Umsetzung mit 2 LiBu

14,9 g (= 0,064 mol) $(\text{Me}_3\text{SiNH})_2\text{SiMe}_2$ werden zusammen mit 30 ml Hexan in einen Kolben gegeben. Unter Eiskühlung werden im Verlauf von 45 Minuten 78 ml (= 0,128 mol) LiBu zugetropft. Nach Abkondensation des Lösungsmittels bei Normaldruck wird die Substanz, verbleibendes $(\text{Me}_3\text{SiNLi})_2\text{SiMe}_2$, bei 111°C/HV destilliert. Die Ausbeute beträgt 13,18 g = 53,52 mmol = 84,2%.

¹ H-NMR:	<u>Lsm.</u>	<u>(Hz)</u>	<u>Flächenverhältnis</u>
	Pentan	2,6/ 9,2	3 : 1
	Benzol	6,2/11,5	3 : 1

<u>Analyse:</u>	% C	% H	% N
ber.:	39,02	9,75	11,38
gef.:	38,13	9,47	10,91

Umsetzung mit 1 LiBu

Vorgelegt werden 14,12 g (= 60,2 mmol) $(\text{Me}_3\text{SiNH})_2\text{SiMe}_2$ in 20 ml Hexan. Man tropft dann bei Eiskühlung 37 ml (= 60,2 mmol) LiBu in 50 ml Hexan hinzu. Anschließend wird 2 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Es bilden sich 11,22 g = 46,6 mmol = 77,5% $\text{Me}_3\text{SiNLi-SiMe}_2\text{-NHSiMe}_3$.

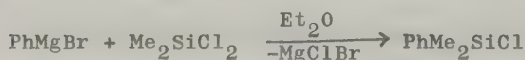
$^1\text{H-NMR}$: = -2,5 Hz / -9,5 Hz (3 : 5); i TMS

3.2.2. Darstellung von $\text{BrMe}_2\text{Si-CH}_2\text{-SiMe}_2\text{Br}$

Es bieten sich mehrere Wege zur Darstellung von $\text{BrMe}_2\text{Si-CH}_2\text{-SiMe}_2\text{Br}$ (vgl. l.c.³⁸) an.

Darstellung von $\text{BrMe}_2\text{Si-CH}_2\text{-SiMe}_2\text{Br}$

a) Darstellung von Phenyltrimethylchloresilan PhMe_2SiCl



Zum dargestellten PhMgBr (Phenyl-Grignard) werden 317 ml (= 2,6 mol) Me_2SiCl_2 zugetropft. Dabei fällt MgClBr als grauer Niederschlag aus. Nach Abfiltrieren und Abziehen des Ethers wird das Reaktionsprodukt über eine Füllkörperkolonne destilliert. Das Produkt wird bei 116°C/10mm (Lit.: Sdp₇₆₆: 197°C) mit einer Ausbeute von 78% erhalten.

$^1\text{H-NMR}$:	Lsm.	(Hz)	(Hz)
	Ether	37,1 -SiMe ₂ Cl	440 -Ph
	CCl ₄	38,4 -SiMe ₂ Cl	441 -Ph

b) Umsetzung von Me_3SiCl mit SO_2Cl_2

Die etwas problematische Chlorierungsreaktion verläuft unter folgenden Versuchsbedingungen mit den besten Ausbeuten. Die

eingesetzten Ausgangssubstanzen werden bis zum Rückfluß erhitzt. Erst bei Beginn des Zutropfens von Sulfurylchlorid wird der Starter (Benzoylperoxid) zugegeben. Die Zugabe von etwa 1g Benzoylperoxid wird während der Reaktion in Abständen von ungefähr 45 Minuten wiederholt. Bei einem Ansatz mit 1 l Chlorbenzol, 600 ml Me_3SiCl und 375 ml SO_2Cl_2 ergibt sich nach der Destillation über eine absteigende Brücke eine Ausbeute von 160 ml = 21,5% bezogen auf Me_3SiCl . Da das Produkt jedoch Ausgangsverbindung für mehrere nachfolgende Stufen ist, wird ein höherer Reinheitsgrad erstrebt. Deshalb wird nochmals über eine Kolonne destilliert. Man erhält die 1. Fraktion bei 50–110°C/760mm und die 2. Fraktion bei 110–117°C/760 mm (in der Literatur ist das Siedeintervall mit 115,2–116°C/762mm angegeben). Die Ausbeute ist jedoch enttäuschend gering (15 ml = 2,1%). Das NMR-Spektrum zeigt einen außergewöhnlichen Reinheitsgrad

^1H -NMR: = -22,5 Hz, $-\text{SiMe}_2$ i TMS, PhCl
 = -163,5 Hz, $-\text{SiCH}_2\text{Cl}$, i TMS, PhCl

Eine andere Möglichkeit bietet die Photochlorierung (45) von der wir Abstand genommen haben, da vor heftigen Explosionen bei dieser Methode gewarnt wird.

c) Umsetzung von $\text{Me}_2\text{ClSiCH}_2\text{Cl}$ mit PhMgBr

Diese Reaktion wird wie in der Literatur (46) beschrieben, durchgeführt. Eingesetzt werden 170 ml (= 1,29 mol) $\text{Me}_2\text{ClSiCH}_2\text{Cl}$, 480 ml (= 1,29 mol) PhMgBr und 1 l Ether. Der Grignard wird in Ether vorgelegt. Das Chlorsilan wird wieder so zugetropft, daß der Ether leicht siedet. Nach Zugabe des gesamten Chlorsilans läßt man noch weitere 42 Stunden Rückfluß kochen. Nach 24 Stunden hat sich schon etwas Niederschlag von MgBrCl gebildet. Nach Beendigung der Reaktion wird der Niederschlag unter Stickstoff

abfiltriert; der Ether wird abgezogen. Die anschließende Destillation liefert 120 ml = 0,7 mol = 54,3% der Theorie des Produktes bei 134-135°C/50mm.

$^1\text{H-NMR}$: = -19,3 Hz, $-\text{SiMe}_2$, 1 TMS, Äther
 = -171,3 Hz, $-\text{CH}_2\text{Cl}$, 1 TMS, Äther

d) Umsetzung von $\text{PhMe}_2\text{SiCH}_2\text{Cl}$ mit Mg

Diese Reaktion wird unter den gleichen experimentellen Bedingungen durchgeführt wie die Darstellung von PhMgBr ⁴⁷⁾.

e) Umsetzung von PhMe_2SiCl mit $\text{PhMe}_2\text{SiCH}_2\text{MgCl}$

In einen vorgetrockneten 2 l -Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Rührer und Tropftrichter wird der Grignard in 1 l Ether vorgelegt und PhMe_2SiCl zugetropft. Das Reaktionsgemisch hält man 72 Stunden am Rückfluß. Während dieser Zeit tritt eine Farbänderung von trübem Grau nach klarem Grün ein. Da sehr verdünnt gearbeitet wird, tritt erst, nachdem ein großer Teil des Ethers abgezogen ist, der graue Niederschlag von MgBrCl auf. Zuerst destilliert man vom Niederschlag ab. Die Hauptfraktion erhält man bei 105-110°C/HV. Danach wird der Hauptlauf nochmals über eine Kolonne destilliert. Man erhält 0,12 mol = 17,1% von Bis(phenyldimethylsilyl)methan bei 128-135°C/öV.

$^1\text{H-NMR}$: = -11,6 Hz, $\text{PhMe}_2\text{SiCH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph}$, 1 TMS, Äther
 = -17,7 Hz, CH_2 , 1 TMS, Äther

f) Umsetzung von $\text{PhMe}_2\text{Si-CH}_2\text{-SiMe}_2\text{Ph}$ mit Br_2 -

Für die Bromspaltung des Bis(phenyldimethylsilyl)methans werden 10,16 g (= 35 mmol) $\text{CH}_2(\text{SiMe}_2\text{Ph})_2$ vorgelegt und 4 ml (= 12,48 g = 78 mmol) Brom zugetropft. Nach 1 1/2 Stunden Rückflußkochen zeigt die Entfärbung der Reaktionslösung an, daß das zugegebene

Brom vollständig umgesetzt wurde. Bei 77-85°C/10mm destilliert das Produkt über. (Lit.46: 79-81°C/10mm)

$^1\text{H-NMR}$: = -35 Hz/-26,3 Hz (1:6) i TMS, Benzol

Analyse:	% C	% H
ber:	20,68	4,83
gef:	23,08	4,96

3.2.3. Darstellung von Me_3SiNH_2 , Me_3SiNHCl und $\text{Me}_3\text{SiNCl}_2$

Me_3SiNH_2 : In einen 2 l - Dreihalskolben, der mit Gasein- und -ableitungsrohr, KPG-Rührer sowie einem Tropftrichter versehen ist, wird bei -78°C 1 l flüssiges NH_3 einkondensiert. Im Verlauf von 2 Stunden wird unter kräftigem Rühren ein Gemisch von 425 g Me_3SiCl in 500 ml trockenem Cumol zugetropft. Nach Beendigung der Reaktion läßt sich das überschüssige Ammoniak bei 100 Torr abkondensieren. Über ein geschlossenes System mit eingebautem Faltenfilter wird nun vom entstandenen Ammoniumchlorid abfiltriert. Die Lösung wird auf -78°C gekühlt und vor eine auf -196°C gekühlte Falle geschaltet. Im ziehenden Hochvakuum kondensiert Me_3SiNH_2 in die mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle, während Hexamethyldisilazan und Cumol zurückbleiben. Nach zweimaligem Umkondensieren erhält man reines Me_3SiNH_2 in 40%iger Ausbeute.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: (CH_3) = -1,2 Hz (Pentan)
Lit.: = -1,2 Hz (Pentan)

Me_3SiNHCl : 15 ml (= 128 mmol) Me_3SiNH_2 werden bei -78°C in 100 ml Pentan vorgelegt. Unter kräftigem Rühren tropft man im Verlauf von einer Stunde 13,9 g (= 128 mmol) Me_3COCl zu. Nach 1 h weite-

ren Röhrens filtriert man über eine Wippe vom entstandenen NH_4Cl ab. Die klare Lösung wird in einem mit Trockeneis gefüllten Dewar aufbewahrt. In mehreren Tagen ist nach ein- bis zweimaligem Einengen alles Me_3COH ausgefallen. Vom ausgefallenen Alkohol wird nun vorsichtig abdekantiert.

Bei ca. 20 Torr wird von der Lösung das Pentan abgezogen. Der verbleibende halbfeste Rückstand wird nun an eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Kondensationsapparatur angehängt. Das Reaktionsgemisch muß dabei ständig im -78°C kalten Bad verbleiben. Bei ziehendem Hochvakuum bildet sich im Kondensationsgefäß bald ein farbloser Belag. Dieser "Vorlauf" wird nach 2-3 Std. abgenommen und verworfen. Die weitere Kondensation führt zu einem farblosen, schuppenartigen Belag von Me_3SiNHCl . Im allgemeinen ist der Kondensationsvorgang nach 2 Tagen beendet. Das Rohprodukt wird bei tiefer Temperatur mit kleinen Mengen Pentan ausgewaschen und nochmals kondensiert.

Das erhaltene Trimethylsilylmonochloramin (Ausbeute etwa 30%) ist eine farblose, bei -69 bis -71°C schmelzende Verbindung von scharfem, durchdringendem Geruch, welcher stark Augen und Schleimhäute reizt. Die Verbindung zersetzt sich bereits langsam bei Erreichen der Schmelztemperatur u.a. in Hexamethyldisilazan und Ammoniumchlorid. Aus diesem Grunde konnte mit Ausnahme der Cl-Analyse keine Elementaranalyse durchgeführt werden.

Analyse:

Verbindung

Me_3SiNHCl	ber: 28,7
MG = 123,67	gef: 26,8 (Oxidationswert)
	27,1 (argentometrisch)

¹ H-NMR-Lagen:	Pentan	Et ₂ O
	-10,3 Hz	-9,7 Hz

Me₃SiNCl₂:

Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 128 mmol Me₃SiNH₂ in 80 ml Pentan werden im Verlauf von einer Stunde 256 mmol Me₃COCl zugetropft. Die Lösung wird kräftig gerührt. Nach einer Stunde weiteren Rührens wird das Kühlbad entfernt und die Lösung unter Rühren und Vorsichtsmaßnahmen (Drahtgitter) langsam aufgetaut. Nach 10 min. Rühren bei Zimmertemperatur wird auf -78°C abgekühlt und im Verlauf von mehreren Tagen das entstandene t-Butanol fraktioniert auskristallisiert. Sollte bei der Reaktion NH₄Cl entstanden sein, so muß dies vor dem Auskristallisationsvorgang durch Filtration entfernt werden. Anschließend wird unter Vorsichtsmaßnahmen destilliert. Nach einem Vorlauf (Pentan und Me₃SiCl) erhält man in 30%iger Ausbeute Me₃SiNCl₂ bei einem Siedepunkt von 74°C/100 Torr.

Analyse:

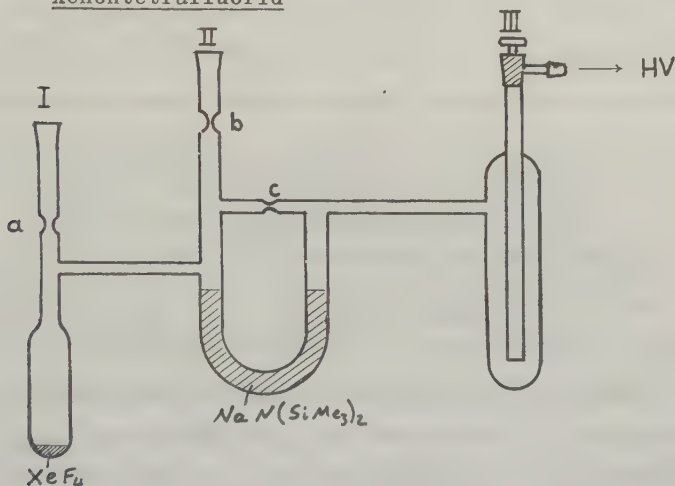
Verbindung		C	H	N	Cl
Me ₃ SiNCl ₂	ber:	22,79	5,74	8,86	44,84
MG = 158,12	gef:	24,76	6,15	9,48	44,22

¹ H-NMR-Lagen:	Me ₃ SiNCl ₂	Lösungsmittel
	-20,3 Hz	Pentan
	-21,6 Hz	Ether

Nr.	Ansatz	Lösungsmittel	Chlorierungs- mittel	vorgelegt wurde:	Effektive Ausbeute an $\text{Me}_3\text{SiNCl}_2$	Entstandene Nebenprodukte	Bemerkungen
1	50 ml	Pentan	Me_3COCl 65 mol	Me_3SiNH_2 32,5 mol	-	NH_4Cl Hexamethyl- disilazan, $\text{Me}_3\text{COSiMe}_3$ Me_3COH	Zersetzung bei der Destillation
2	90 ml	Pentan	Me_3COCl 130 mol	Me_3SiNH_2 65 mol	32%		Sehr gute Ausbeute
3	50 ml	Pentan	Me_3COCl 256 mol	Me_3SiNH_2 128 mol	2%	NH_4Cl , $\text{Me}_3\text{COSiMe}_3$	Erwärmte sich b. Auftauen lassen sehr stark, nach Kühlung im NMR kein $\text{Me}_3\text{SiNCl}_2$ mehr z. sehen
4	50 ml	Pentan	Me_3COCl 256 mol	Me_3SiNH_2 128 mol	-	NH_4Cl , $\text{Me}_3\text{COSiMe}_3$	Zersetzte sich bei der Destil- lation explosionsartig
5	100 ml	Pentan	Me_3COCl 256 mol	Me_3COCl	-	-	Amin wurde zugetropft, kein NH_4Cl -Niederschlag. Beim Abkon- densieren starke Explosion!
6	100 ml	Pentan	Me_3COCl 256 mol	Me_3COCl	-	NH_4Cl , Silazan, Me_3SiCl	Nach der Reaktion auf 0°C Auf- tauen lassen, Zersetzung bei 20°C bei der Destillation
7	80 ml	Pentan	Me_3COCl 256 mol	Me_3SiNH_2 128 mol	1%	Me_3COH , $\text{Me}_3\text{COSiMe}_3$	Bei $72^\circ\text{C}/100$ Torr explosions- artige Zersetzung
8	100 ml	Pentan	Me_3COCl 256 mol	Me_3SiNH_2 128 mol	-	Nur Hexamethyl- lensilazan u. Me_3COH	Undichtigkeit im System?
9	100 ml	CH_2Cl_2	N-Chlor- succinimid 256 mol	N-Chlor- succinimid	-	$\text{Me}_3\text{SiNCl}_2$, Trimethylsilyl- succinimid	8 h bei -78°C gerührt
10	150 ml	CCl_4	N-Chlor- succinimid 256 mol	N-Chlor- succinimid	4%	$\text{Me}_3\text{SiNCl}_2$ Trimethylsilyl- succinimid	8 d bei -25°C gerührt
11	115 ml	Pentan	Me_3COCl 256 mol	Me_3SiNH_2 128 mol	3%	Silazan, Me_3COH , $\text{Me}_3\text{COSiMe}_3$	Stürmische Zersetzung bei der Destillation
12	120 ml	Pentan	Me_3COCl 169 mol	Me_3SiNH_2 84 mol	-	$\text{Me}_3\text{COSiMe}_3$	
13	50 ml	Pentan	PhICl_2		-		

3.3. Versuchsteil

Versuch 1: Umsetzung von N-Natrium-hexamethyldisilazan mit Xenontetrafluorid



Die obenstehende Apparatur wird am Hochvakuum ausgeheizt und mit trockenem Argon gefüllt. Durch Tubus I werden 3,63 g (= 17,5 mmol) Xenontetrafluorid eingefüllt und auf -196°C gekühlt. Durch Tubus II werden 9,8 g (= 53,5 mmol) feingepulvertes Natrium-hexamethyldisilazan eingefüllt. Die Einfülltubusse werden bei a und b abgeschmolzen und die gesamte Apparatur evakuiert. Nachdem auch bei c die Verengung abgeschmolzen wurde, kühlt man das U-Rohr II auf 0°C und die Falle III auf -196°C . Das Kühlbad von Falle I wird nun entfernt; man läßt das Xenontetrafluorid am ziehenden Vakuum langsam auftauen. Bei einer Temperatur von 0°C (Dampfdruck bei $20^{\circ}\text{C}/3$ Torr) kommt es im U-Rohr zu einer heftigen Reaktion mit Flammenerscheinung und starker Rauchentwicklung. In Falle III sammeln sich 0,5 ml Kondensat, das durch das NMR-Spektrum als Me_3SiF und Silazan identifiziert wird.

$^1\text{H-NMR-Lagen:}$	Me_3SiF	Flächenverhältnis	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$
	-8,7 Hz/-16,5 Hz	1:1	-3,2 Hz

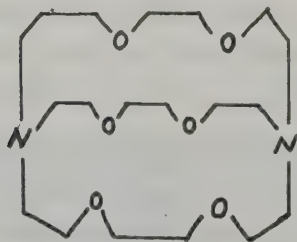
Beim Öffnen des Reaktionsgefäßes gelangte offensichtlich Feuchtigkeit zum übriggebliebenen XeF_4 gemäß



Das dabei entstehende XeO_3 explodierte mit großer Heftigkeit.

Versuch 2: Umsetzung von N-Chlor-hexamethyldisilazan mit Kaliumfluorid in Anwesenheit von Kryptofix

1 g (= 5,12 mmol) N-Chlor-hexamethyldisilazan werden bei Zimmertemperatur in 3 ml Benzol gelöst. In die Lösung bringt man 2,3 g (= 40 mmol) am Hochvakuum getrocknetes Kaliumfluorid sowie 500 mg (= 1,33 mmol) Kryptofix 222 [(4,7,13,16,21,24-Hexa-oxa-1-10-diazabicyclo-8,8,8)-hexacosan] als "Kationenkäfig" ein. Nach 30 Min bildet sich im Reaktionskolben eine schwarze, zähe Masse, die in allen Lösungsmitteln unlöslich ist und nicht weiter untersucht wird. Der Kronenether wird offenbar sofort vom Oxidationsmittel N-Chlor-hexamethyldisilazan angegriffen.



Kryptofix 222

Versuch 3: Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NOSO}_3\text{SiMe}_3$ mit Kaliumfluorid
 2,12 g (= 6,45 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NOSO}_3\text{SiMe}_3$ werden in 20 ml absolutem Hexamethylenphosphortrisamid gelöst. Bei Raumtemperatur fügt man 375 mg (= 6,45 mmol) feingemahlenes, 4 Tage am Hochvakuum getrocknetes Kaliumfluorid zu. Nach 4stündigem Rühren wird eine NMR-Probe entnommen. Das Spektrum zeigt außer Hexamethyldisilazan bei -3,1 Hz noch 2 Signale bei -9,0 Hz und 16,0 Hz im Verhältnis 1:1. Dabei handelt es sich zweifelsfrei um Me_3SiF . Von der Ausgangsverbindung ist nichts mehr vorhanden.

Versuch 4: Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NH}_2$ mit Me_3COCl
im Molverhältnis 1:1

8,81 (= 37,8 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NH}_2$ werden in 25 ml Pentan gelöst und auf -78°C abgekühlt. Im Verlauf einer Stunde läßt man 4,5 ml (= 37,8 mmol) Me_3COCl zutropfen. Wegen der Lichtempfindlichkeit der Halogenamine wird die Umsetzung in Gefäßen aus braunem Glas durchgeführt. Dabei fällt das gebildete Me_3COH quantitativ aus und wird in der Kälte abfiltriert. Vom Filtrat läßt sich das Pentan nur unter Schwierigkeiten (starkes Schäumen) abkondensieren. Die farblose zurückbleibende Festsubstanz sublimiert am Hochvakuum (10^{-3} Torr) bei 75-80°C. Man erhält 7,42 g $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NHCl}$ (= 73% d.Th.) als farblose wachsartige Substanz. Die Verbindung zeigt 2 Signale im ^1H -NMR-Spektrum im Verhältnis 3:1 bei -15,5 Hz und bei -19,8 Hz (Lösungsmittel Pentan).

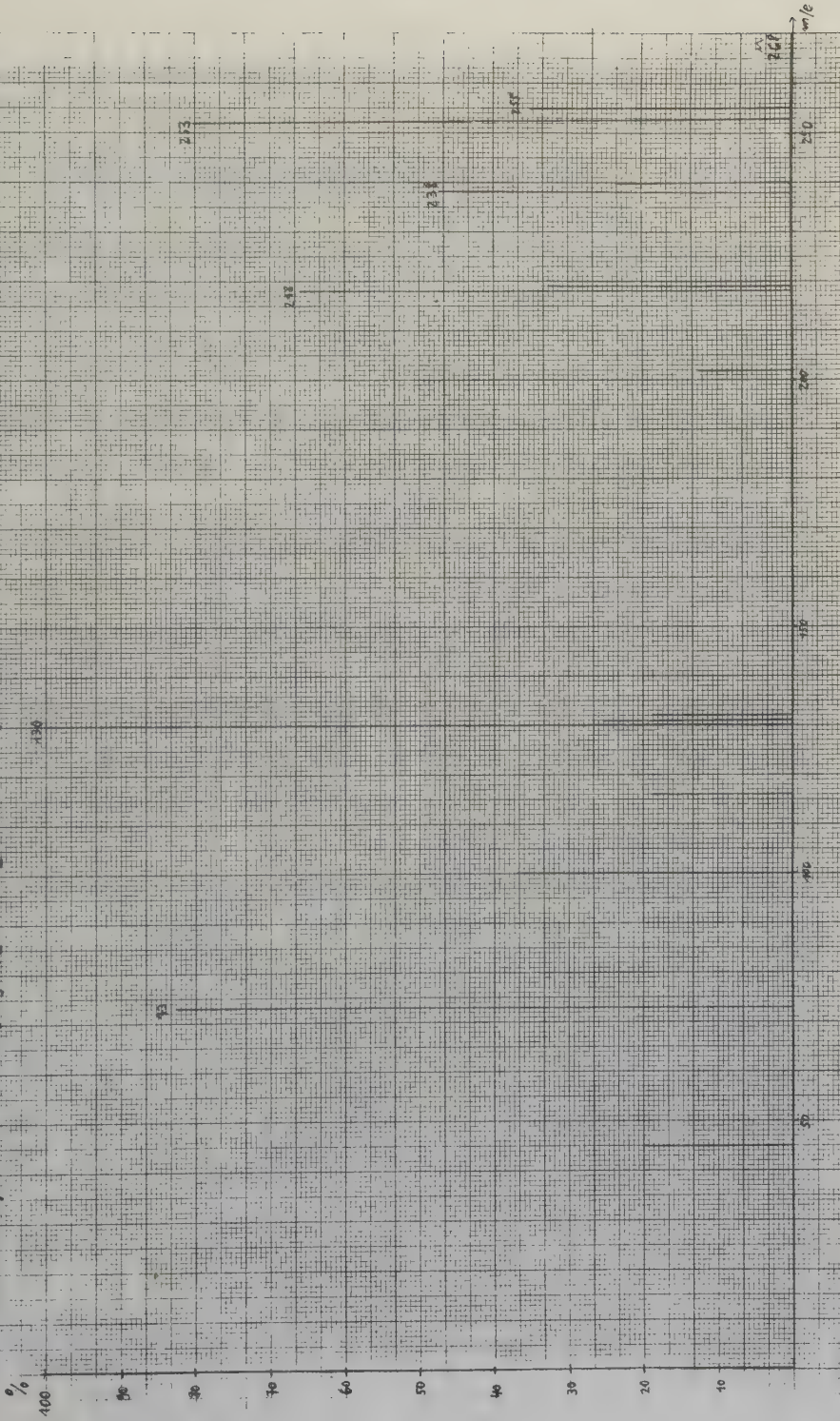
Analyse:

Verbindung		C	H	N	Cl
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NHCl}$	ber:	35,72	9,37	10,41	13,18
MG = 269,03	gef:	34,93	9,20	10,04	12,60

MS von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NHC1}$ (70 eV) Ausschnitt

m/e	Ion	Intensität %
270	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NHC1}$	0,01
268		0,03
255	$\text{Me}_2\text{Si}^+ \diagup \text{N-SiMe}_2\text{NHC1}$	35,0
253	$\text{Me}_3\text{Si} \diagdown (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{Cl}$	80,1
240	$\text{Me}_2\text{Si} \diagup \text{N-SiMe}_2\text{Cl}$	20,5
238	$\text{Me}_3\text{Si} \diagdown \text{N-SiMe}_2\text{Cl}$	47,5
218	$\text{Me}_3\text{Si} \diagup \text{N-SiMe}_2^+$ $\text{Me}_3\text{Si} \diagdown$	65,5
202	$(\text{NSi}_3\text{Me}_7\text{-H})^+$	12,1
130	$\text{Me}_2\text{Si}^+ \text{-N=SiMe}_2$ $\text{MeSi}^+ \text{=N-SiMe}_3$	100,0
116	$\text{HSi}^+ \text{=N-SiMe}_3$	18,5
100	$\text{MeSi}^+ \text{-N=SiMe}_2$	37,0
73	Me_3Si^+	81,2
45	MeSiH_2^+	19,8

Massenspektrum von $(\text{MgSO}_4) \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ (90 eV)



Versuch 5: Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NH}_2$ mit Me_3COCl
im Molverhältnis 1:2

9,16 g (= 39,15 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NH}_2$ werden in 50 ml Pentan vorgelegt und das Gemisch auf -78°C gekühlt. Im Verlauf einer halben Stunde werden unter Lichtausschluß 9,3 ml (= 8,45 g = 78,30 mmol) Me_3COCl zugetropft.

Anschließend wird vom Reaktionsgemisch ein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen. Es zeigt in Pentan 4 Signale bei $-15,3$ Hz, $-17,1$ Hz, $-19,8$ Hz und $-31,8$ Hz. Das Flächenverhältnis der Signale bei $-15,3$ Hz und $-19,8$ Hz beträgt ebenso wie das der Signale bei $-17,1$ Hz und $-31,8$ Hz 3:1.

Nach 5 Minuten bei Zimmertemperatur sind die Signale bei $-15,3$ Hz und $-19,8$ Hz verschwunden.

Das Reaktionsgemisch wird nun 2 Tage auf -78°C gekühlt. Dabei fällt das entstandene Me_3COH quantitativ aus und wird in der Kälte abfiltriert. Von der verbliebenen Lösung wird unter vermindertem Druck das Pentan abgezogen.

Der Rückstand wird am Hochvakuum der Destillation unterworfen. Bei $85-88^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr sublimieren 9,6 g (= 81% d.Th.) honiggelbes $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NCl}_2$.

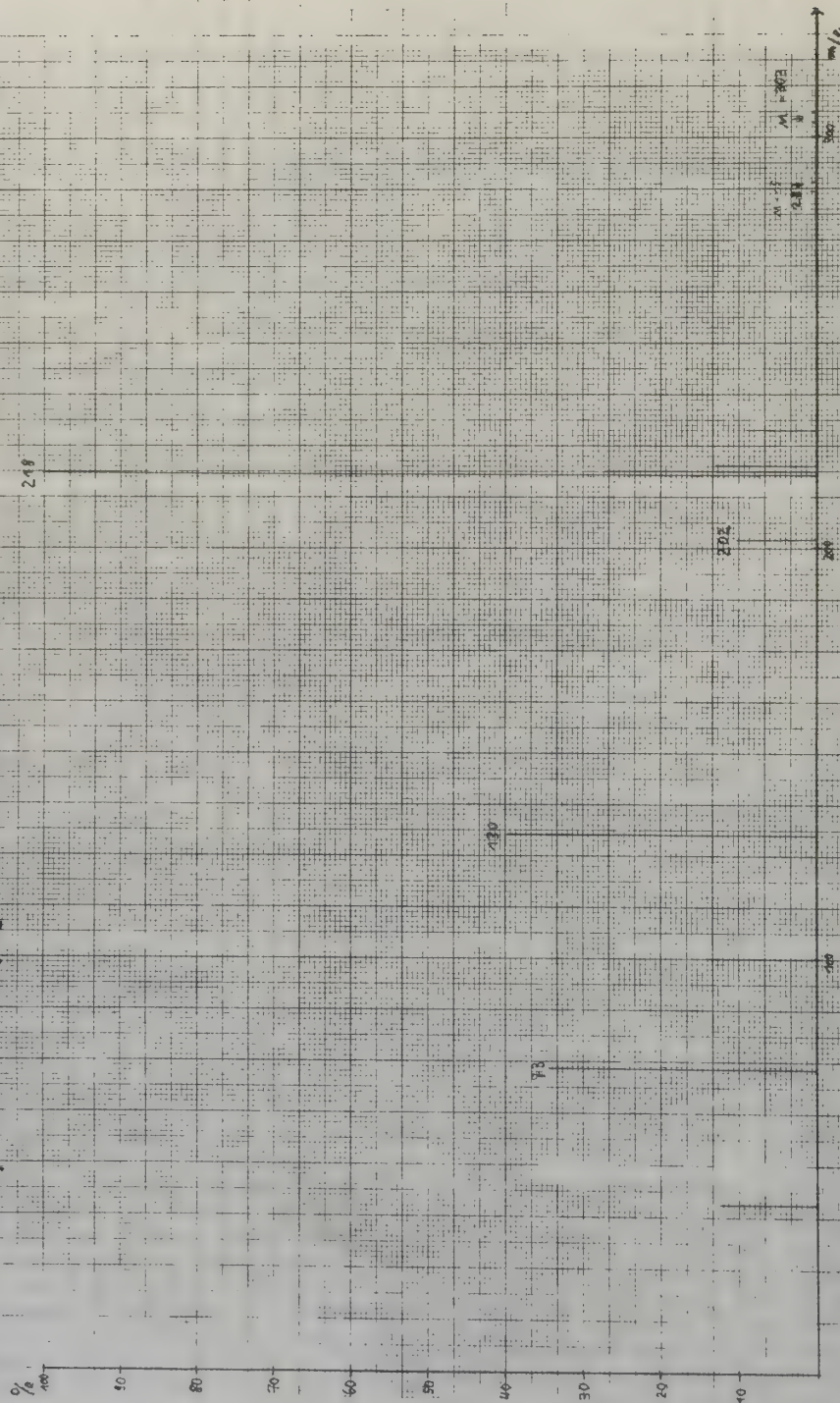
Analyse:

Verbindung	C	H	N	Cl
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NCl}_2$	ber: 31,66	7,97	9,23	23,36
MG = 303,4	gef: 31,10	7,96	9,04	22,98

MS von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NCl}_2$ (70 eV) Ausschnitt

m/e	Ion	Intensität %
306		0,02
304	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NCl}_2$	0,08
302		0,12
291	Me_2Si^+	0,2
289	$\text{N-SiMe}_2\text{NCl}_2$	0,8
287	Me_3Si^+	1,2
218	$\text{Me}_3\text{Si}-\text{N-SiMe}_2^+$	100
202	$(\text{NSi}_3\text{Me}_7-\text{H})^+$	10,1
130	$\text{Me}_2\text{Si}^+-\text{N}=\text{SiMe}_2$	38,4
	$\text{MeSi}^+=\text{N-SiMe}_3$	
100	$\text{MeSi}^+-\text{N}=\text{SiMe}$	14,14
73	Me_3Si^+	34,5
45	MeSiH_2^+	11,5

Massenspektrum von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-SiMe}_2\text{Cl}_2$ (70eV)



Versuch 6: Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{-NHCl}$ mit
N-Bromsuccinimid im Molverhältnis 1:1

3,03 g (= 11,3 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{-NHCl}$ werden in 50 ml CCl_4 gelöst und auf 0°C abgekühlt. Unter Lichtausschluß gibt man 2,01 g (= 11,3 mmol) N-Bromsuccinimid in kleinen Portionen zu. Nach Beendigung der Zugabe wird noch 2 h bei Zimmertemperatur gerührt. Das entstandene Succinimid läßt sich über eine Fritte abfiltrieren (1,08 g = 97% d.Th.). Unter Vakuum wird das CCl_4 abgezogen, wobei sich der Kolben mit Inhalt stark abkühlt. Der feste Rückstand sublimiert bei $80\text{--}85^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr in eine "Fiffi"-Vorlage. Man erhält 3,07 g (= 78% d.Th.) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-SiMe}_2\text{NClBr}$ in ockerfarbenen Kristallen.

Analyse:

Verbindung

$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{-NClBr}$	ber:	27,61	6,95	8,05	10,19	22,97
MG = 347,94	gef:	26,86	6,72	8,45	*32,4	

*Oxidationswert

NMR-Lagen	$-\text{SiMe}_3/-\text{SiMe}_2$	Flächenverhältnis	Lösungsmittel
	-14,2 -28,5	3:1	Benzol
	-17,0 -32,4	3:1	Pentan
	-15,2 -30,7	3:1	Tetrachlor- kohlenstoff

Bei Zimmertemperatur zerfällt die Verbindung innerhalb einer Std. Dabei bilden sich braune Dämpfe (Brom) und zurück bleibt eine farblose, schwer bewegliche Flüssigkeit.

Bei der Destillation erhält man weiße Tropfen einer farblosen Fraktion bei $90^\circ\text{C}/9$ Torr, die anhand des NMR-Spektrums und der Analyse als $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{Cl}$ erkannt werden.

Analyse:

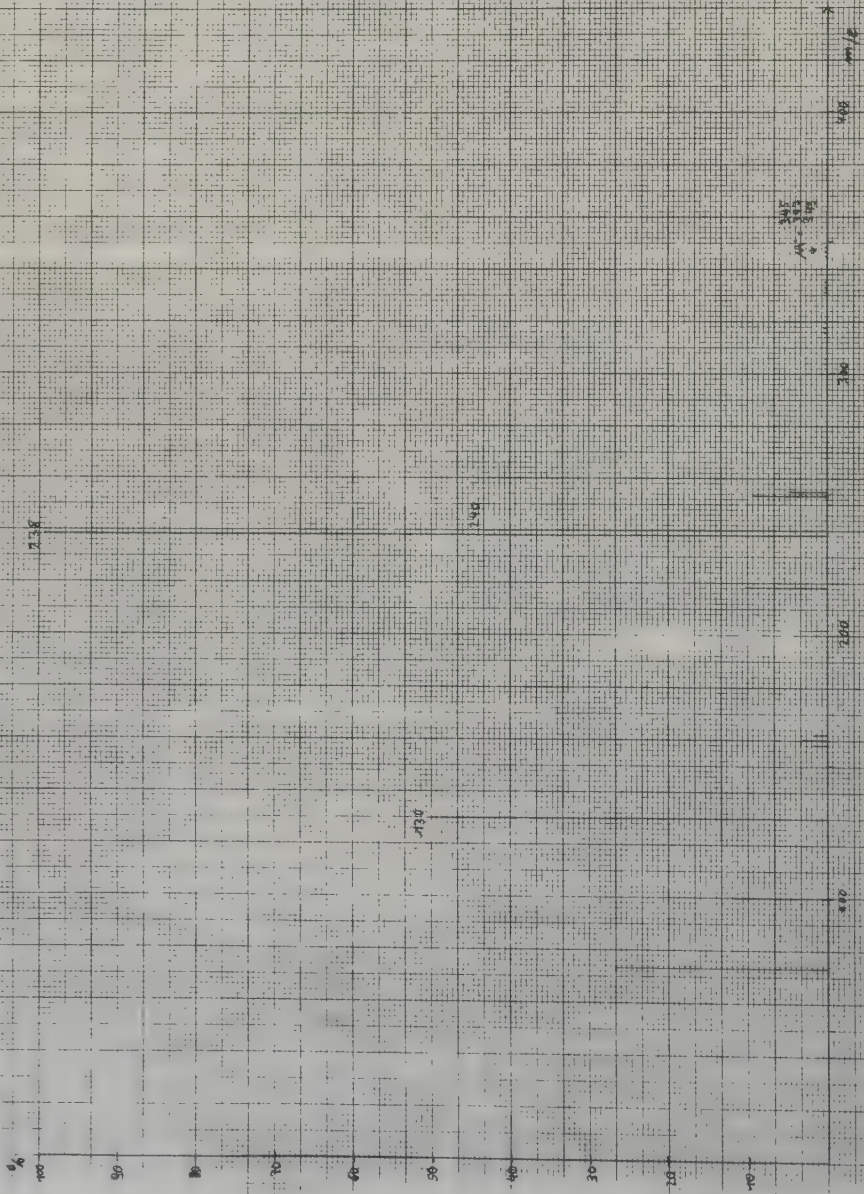
Verbindung	C	H	N
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{Cl}$	ber: 37,82%	9,52%	5,51%
	gef: 39,20%	9,82%	5,16%

NMR-Lagen	$-\text{SiMe}_3/-\text{SiMe}_2$	Flächenverh.:	Lösungsmittel
	-16,6/-32,7	3:1	Pentan
	-14,5/-29,2	3:1	Benzol

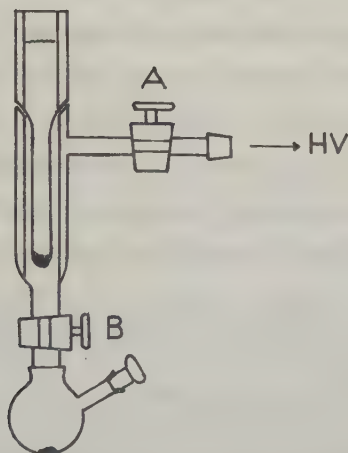
MS von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{-NClBr}$ (70 eV) Ausschnitt

m/e	Ion	Intensität %
349		0,04
347	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{-NClBr}$	0,14
345		0,09
335		0,09
333	M - 14	0,28
331		0,18
255	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{Cl}$	4,1
253		9,4
240	$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Si}^+ \\ \text{Me}_3\text{Si} \end{array} \text{N-SiMe}_2\text{Cl}$	44,0
238		100,0
218	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2^+$	10,0
202	$(\text{NSi}_3\text{Me}_7\text{-H})^+$	3,1
162		1,6
160	Br_2	3,2
158		1,6
130	$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Si-N=SiMe}_2 \\ \text{MeSi}^+=\text{N-SiMe}_3 \end{array}$	50,3
100	MeSi-N=SiMe^+	13,0
73	Me_3Si^+	20,7
45	MeSiH_2^+	13,3

Massenspektrum von $(\text{Mg}_2\text{Si})_{12}\text{Al}_5\text{Mg}_2\text{Mg}_2\text{O}_{18}$ (30 eV)



Versuch 7: Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NClBr}$ mit Jod
im Molverhältnis 1:1



Obenstehende Apparatur wird am Hochvakuum ausgeheizt und mit trockenem Stickstoff gefüllt. In den Zweihalskolben werden 86,5 mg (= 0,25 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NClBr}$ eingefüllt, in 5 ml Pentan gelöst und auf -78°C gekühlt. Unter starkem Rühren tropft man während 30 min. 7,1 ml einer 0,035 molaren Jodlösung in Pentan (= 0,248 mmol). Das Reaktionsgemisch nimmt nach 10 min. eine Anthrazitfarbe an. Nach zweistündigem Rühren wird das Kühlbad entfernt und das Lösungsmittel abgezogen. An dem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Finger sublimiert bei -20 bis 0°C eine amorph aussehende dunkelviolette Substanz. Der Hahn B wird nun geschlossen und Hahn A zum Direkteinlaß des Massenspektrometers geöffnet. Die Temperatur des Kühlfingers wird schrittweise erhöht bis auf -78°C . Das Massenspektrum zeigt vorerst nur J_2 m/e 254 sowie das Brommuster m/e 158/160/162 1:2:1 und niedere Silylbruchstücke, teilweise chloriert. Von der Ausgangsverbindung $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NClBr}$

ist nichts mehr vorhanden. Nach einiger Zeit verschwindet das Signal von J_2 ganz. Beim weiteren Auftauen innerhalb von 8 Std. beobachtet man bei 0°C ein Aufblähen der Substanz am Finger. Ein starker Druckverlust im Massenspektrometer deutet außerdem auf die Zersetzung der Verbindung hin. Das Spektrum zeigt nun J_2 , Br_2 und JBr bei m/e 206/208 1:1 sowie Silylbruchstücke an. Ein Molekülsignal wird nicht erhalten, vermutlich zersetzt sich die Verbindung sofort an den Metallteilen des Einlaßsystems.

Versuch 8: Umsetzung von $\text{Me}_3\text{Si}-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\text{SiMe}_2-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\text{SiMe}_3$ mit Me_3COCl
im Molverhältnis 1:1

8,38 g (= 35,6 mmol) $\text{Me}_3\text{Si}-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\text{SiMe}_2-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\text{SiMe}_3$ werden in 25 ml Pentan gelöst und auf -78°C gekühlt. 4,3 ml (= 35,6 mmol) Me_3COCl werden im Verlauf einer Stunde zugetropft. Die Reaktion wird dabei in Geräten aus braunem Glas durchgeführt. Das Reaktionsgemisch wird dann 4 Tage auf -78°C gekühlt. Dabei fallen 2,21 g (= 84% d.Th.) Me_3COH aus, von dem in der Kälte abdekantiert wird. Bei Raumtemperatur wird anschließend Pentan abkondensiert. Die Destillation im Vakuum bei 9 Torr ist von starkem Schäumen des Destillationsgutes begleitet (vermutlich zersetzt sich ein Teil des Halogenamins). Die Fraktion wird bei $72-80^\circ\text{C}$ im NMR-Spektrum als $\text{Me}_3\text{Si}-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\text{SiMe}_2-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\text{SiMe}_2$ erkannt. Beim weiteren Erhitzen erhält man bei $96-100^\circ\text{C}$ wenige Tropfen einer gelbgrünen Substanz, die nach Siedepunkt und ^1H -NMR-Spektrum ($-6,2$ Hz/ $-14,2$ Hz, Flächenverhältnis 3:5 in Benzol) als $\text{Me}_3\text{Si}-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\text{SiMe}_2-\overset{\text{Cl}}{\text{N}}-\text{SiMe}_2$ erkannt wird.

Analyse:

Verbindung	C	H	N	Cl
$\text{Me}_3\text{Si}-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\text{SiMe}_2-\overset{\text{Cl}}{\text{N}}-\text{SiMe}_3$	ber: 35,72	9,37	10,41	13,18
	gef: 36,28	9,22	10,17	12,85

Versuch 9: Umsetzung von $\text{Me}_3\text{Si}-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\text{SiMe}_2-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\text{SiMe}_3$ mit Me_3COCl
im Molverhältnis 1:2

10 ml (= 8,36 g = 35,6 mmol) $\text{Me}_3\text{Si}-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\text{SiMe}_2-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\text{SiMe}_3$ werden in 50 ml Pentan gelöst. Im Verlauf von einer Stunde werden unter Lichtausschluß 8,5 ml (= 71,0 mmol) Me_3COCl in die auf -78°C gekühlte Lösung eingetropft. Nach einer Nachrührzeit von 2 h bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch 5 h lang auf -90 bis -100°C abgekühlt. Dabei kristallisiert das gebildete Me_3COH aus, welches in der Kälte abfiltriert wird. Bei 100 Torr wird bei -20°C das Lösungsmittel abkondensiert. Anschließend wird der gesamte kondensierbare Inhalt des Reaktionskolbens bei Raumtemperatur am Hochvakuum in eine Falle abgezogen. Das trübe, gelbgrüne Kondensat wird der Destillation unterworfen. Das ^1H -NMR-Spektrum der ersten Fraktion bei $82^\circ\text{C}/12$ Torr weist die typischen Signale der Ausgangsverbindung $\text{Me}_3\text{Si}-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\text{SiMe}_2-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\text{SiMe}_3$ auf. Bei $96-98^\circ\text{C}/12$ Torr erhält man 1,5 ml einer Fraktion, die im ^1H -NMR-Spektrum 2 Signale bei $-6,2$ Hz und $-13,0$ Hz im Verhältnis 3:5 zeigt. Die Analysen sowie das Massenspektrum zeigen, daß nur ein Stickstoffatom der Ausgangsverbindung $\text{Me}_3\text{Si}-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\text{SiMe}_2-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\text{SiMe}_3$ chloriert wird. Es hat sich $\text{Me}_3\text{Si}-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\text{SiMe}_2-\overset{\text{Cl}}{\text{N}}-\text{SiMe}_3$ gebildet. Die Protonen der SiMe_3 - und SiMe_2 -Gruppen, die der N-Cl-Gruppe benachbart sind, erscheinen im ^1H -NMR-Spektrum an derselben Stelle.

Analyse:

Verbindung		C	H	N	Cl
$\text{Me}_3\text{Si}-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\text{SiMe}_2-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\text{SiMe}_3$ Cl	ber:	35,72	9,37	10,41	13,18
	gef:	34,52	9,15	10,69	12,32

¹ H-NMR-Lagen	SiMe ₃	SiMe ₂ /SiMe ₃	Flächenverh.	Lsm.
Me ₃ Si- ^{Cl} N-SiMe ₂ - ^H N-SiMe ₃	-6,2 Hz	-13,0 Hz	3:5	Pentan
	-6,3 Hz	-14,2 Hz	3:5	Benzol
	-5,1 Hz	-11,7 Hz	3:5	CCl ₄

Versuch 10: Umsetzung von Me₃SiNLi-SiMe₂-NHSiMe₃ mit Me₃COCl
im Molverhältnis 1:1

Zu 7,23 g (= 30,1 mmol) dargestelltem Me₃SiNLiSiMe₂NHSiMe₃ in 50 ml Pentan werden 3,6 ml (= 30,1 mmol) Me₃COCl in 20 ml Pentan bei Eiskühlung zugetropft. Dazu benötigt man eine Stunde. Nachdem die Lösung auf Zimmertemperatur aufgetaut ist, wird noch eine Nacht gerührt. Die Reaktionslösung wird nun 4 h auf -90°C gekühlt. Dabei fällt kristallines Me₃COH aus. Der kristalline Niederschlag wird mittels eines IR-Spektrums als Me₃COH erkannt. Von der Lösung, die nach dem Abdekantieren verbleibt, wird das Lösungsmittel bei Zimmertemperatur abkondensiert. Die Destillation liefert 4,5 g einer Fraktion bei 72-75°C/9 mm, welche mittels NMR-Spektrum als (Me₃SiNH)₂ identifiziert wurde. Eine zweite Fraktion erhält man bei 96-100°C/9 mm. Aus dem NMR-Spektrum und der C,H,N-Analyse folgt, daß Me₃SiNCl-SiMe₂-NHSiMe₃ entstanden ist. Ausbeute 1,8 g = 22,2% d.Theorie.

Analyse:

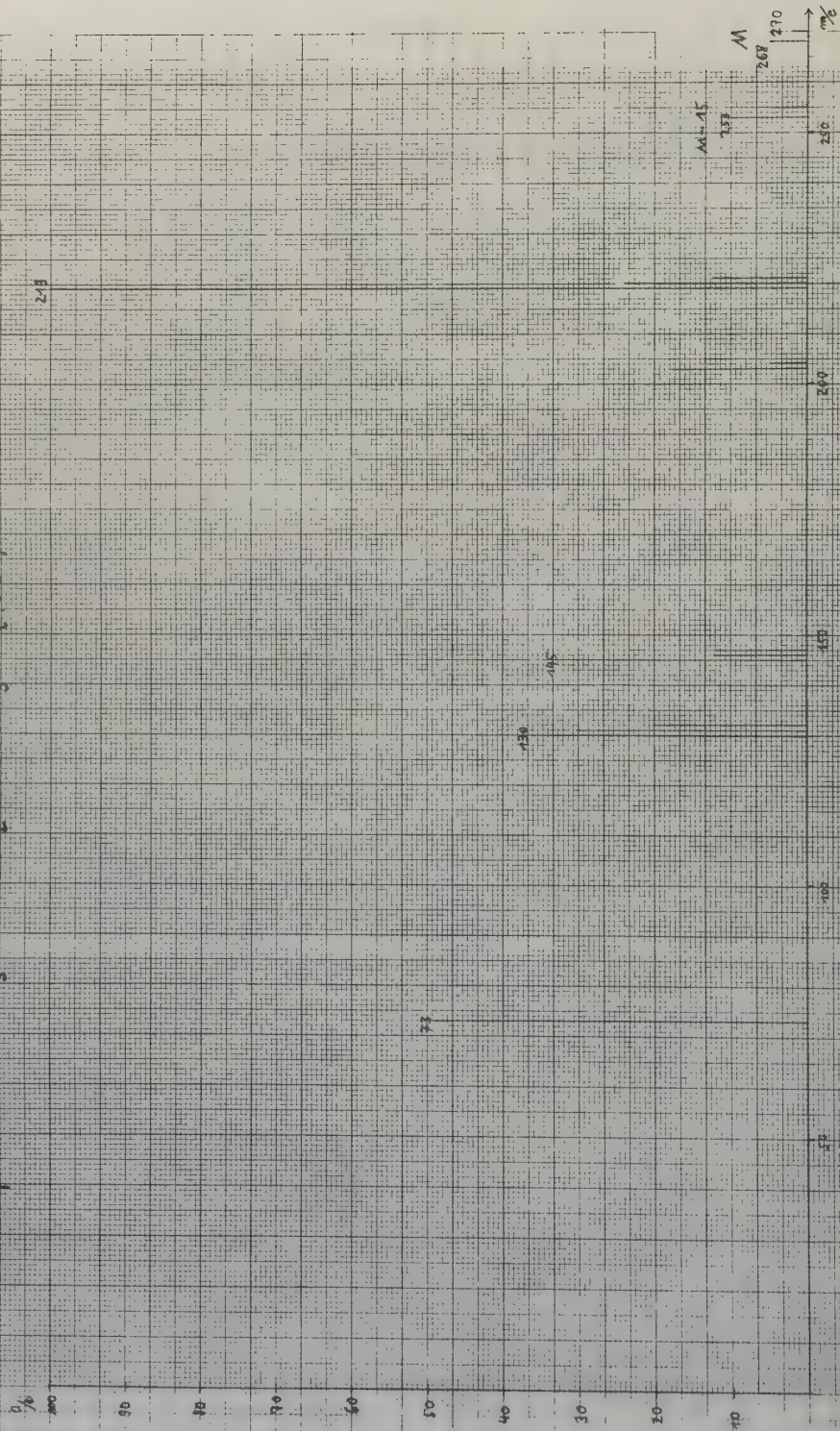
Verbindung		C	H	N
Me ₃ Si- ^{Cl} N-SiMe ₂ - ^H N-SiMe ₃	ber:	35,72	9,37	10,41
116 = 269,03	gef:	34,21	9,10	10,87

¹ H-NMR-Lagen	SiMe ₃	SiMe ₂ /SiMe ₃	Flächenverh.	Lösungsm.
	-6,4 Hz	-13,2 Hz	3:5	Pentan

MS von $\text{Me}_3\overset{\text{H}}{\text{Si}}\text{N}-\overset{\text{Cl}}{\text{SiMe}_2}\text{N}-\text{SiMe}_3$ (70 eV) Ausschnitt

m/e	Ion	Intensität %
270	$\text{Me}_3\overset{\text{H}}{\text{Si}}\text{N}-\overset{\text{Cl}}{\text{SiMe}_2}\text{N}-\text{SiMe}_3$	2,0
268	$\text{Me}_3\overset{\text{H}}{\text{Si}}\text{N}-\overset{\text{Cl}}{\text{SiMe}_2}\text{N}-\text{SiMe}_3$	4,9
255		3,8
253	M - 15	9,8
219	$\text{Me}_3\overset{\text{H Me}^+}{\text{Si}}\text{N}-\overset{\text{H}}{\text{Si}}\text{N}-\text{SiMe}_3$	100,0
203	$\text{Me}_2\overset{\text{H Me}}{\text{Si}}\text{N}-\overset{\text{Me}}{\text{Si}}\text{N}=\text{SiMe}_2$	16,9
145	$\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{SiMe}_2\text{-NH}^+$	31,9
130	$\text{Me}_2\text{Si-N}=\text{SiMe}_2^+$	36,2
73	Me_3Si^+	62,8

Massenspektrum von $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{N}^{\text{Cl}} - \text{Si}_2\text{Mg} - \text{N} - \text{Si}_2\text{Mg}$ (70 eV)



Versuch 11: Umsetzung von $\text{Me}_3\text{Si}-\overset{\text{Li}}{\text{N}}-\text{SiMe}_2-\overset{\text{Li}}{\text{N}}-\text{SiMe}_3$ mit Me_3COCl
im Molverhältnis 1:2

10,0 g (= 40,8 mmol) $\text{Me}_3\text{Si}-\text{NLi}-\text{SiMe}_2-\text{NLi}-\text{SiMe}_3$ werden in 70 ml Pentan gelöst und auf -78°C gekühlt. Unter Lichtausschluß läßt man im Verlauf einer Stunde 9,7 ml (= 81,6 mmol) Me_3COCl verdünnt mit 20 ml Pentan zutropfen. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt 4 Signale bei -5,5 Hz, -11,8 Hz, -13,7 Hz und -19,5 Hz. Die Flächen der Signale bei -5,5 Hz und -11,8 Hz verhalten sich wie 3:5; dabei handelt es sich um das bereits bekannte $\text{Me}_3\text{Si}-\overset{\text{Cl}}{\text{N}}-\overset{\text{H}}{\text{SiMe}_2}-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\text{SiMe}_3$. Das Flächenverhältnis der Signale bei -13,7 Hz und -19,5 Hz ist 3:1.

Das Reaktionsgemisch wird nun 4 Tage auf -78°C gekühlt. Da fällt das gebildete Me_3COLi quantitativ aus. Vom Filtrat wird das Pentan abgezogen und der Rückstand der Hochvakuumdestillation unterworfen. Bei $35-52^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr läßt sich eine Fraktion gewinnen, die vor allem aus $\text{Me}_3\text{Si}-\overset{\text{Cl}}{\text{N}}-\text{SiMe}_2-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\text{SiMe}_3$ besteht. Die Fraktion bei $58-62^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr zeigt in Pentan die 2 Signale bei -13,7 Hz und -19,5 Hz im Verhältnis 3:1. Die Analysen und das Massenspektrum zeigen, daß es sich um $\text{Me}_3\text{Si}-\overset{\text{Cl}}{\text{N}}-\text{SiMe}_2-\overset{\text{Cl}}{\text{N}}-\text{SiMe}_3$ handelt. Ausbeute: 2,2 g = 17% d.Th.

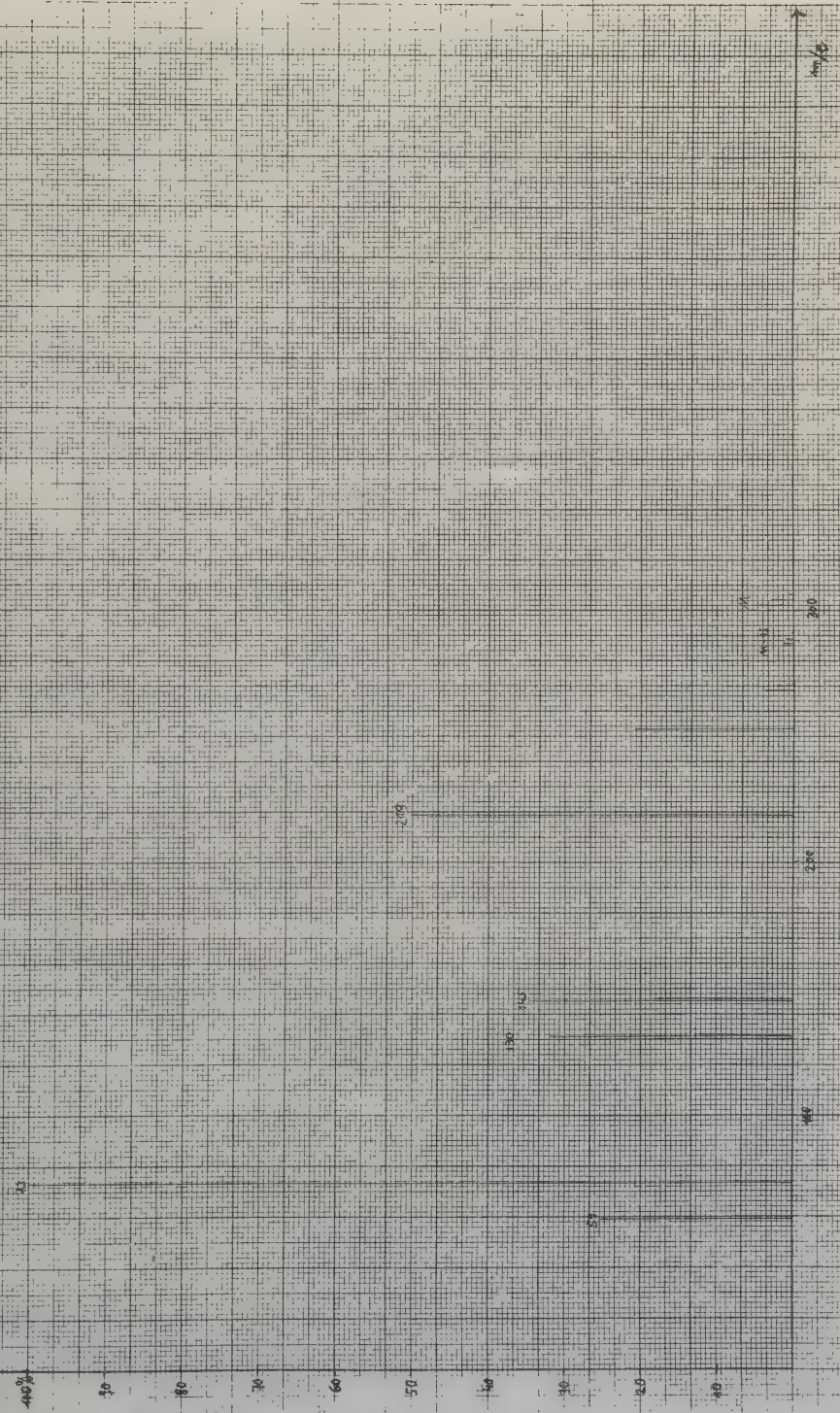
Analyse:

Verbindung	C	H	N	Cl
$\text{Me}_3\text{Si}-\overset{\text{Cl}}{\text{N}}-\overset{\text{Cl}}{\text{SiMe}_2}-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\text{SiMe}_3$	ber: 31,66	7,97	9,23	23,36
MG = 303,4	gef: 31,79	7,23	9,74	23,55

Massenspektrum von $\text{Me}_3\text{Si}-\overset{\text{Cl}}{\text{N}}-\overset{\text{Cl}}{\text{SiMe}_2}-\text{N}-\text{SiMe}_3$ (70 eV) Ausschnitt

m/e	Ion	Intensität %
306		0,65
304	$\text{Me}_3\text{Si}-\overset{\text{Cl}}{\text{N}}-\overset{\text{Cl}}{\text{SiMe}_2}-\text{N}-\text{SiMe}_3$	2,85
302		4,55
291		0,24
289	M - 15	1,01
287		1,34
270	$\text{Me}_3\text{Si}-\overset{\text{Cl}}{\text{N}}-\overset{\text{H}}{\text{SiMe}_2}-\text{N}-\text{SiMe}_3$	2,2
268		3,41
253	268 - 15	20,4
219	$\text{Me}_3\text{Si}-\overset{+}{\text{N}}-\overset{\text{H}}{\text{SiMe}_2}-\text{N}-\text{SiMe}_3$	52,2
146	$\text{Me}_2\text{Si}-\overset{+}{\text{N}}-\text{SiMe}_2^+$	18,2
145	$\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{SiMe}_2^+-\text{NH}$	34,0
130	$\text{Me}_2\text{Si}-\overset{+}{\text{N}}=\text{SiMe}_3$	36,4
131		31,8
73	Me_3Si^+	100,0
59	HSiMe_2^+	25,1

Massenspektrum von $\text{Mg}_2\text{Si} - \text{N} - \text{SiMg}_2\text{N} - \text{SiMg}_3$ (70 eV)

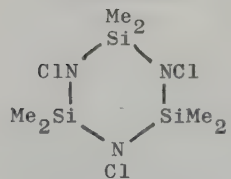


Versuch 12: Umsetzung von Hexamethylcyclotrisilazan mit Me_3COCl
im Molverhältnis 1:3

9,27 g (42,2 mmol) Hexamethylcyclotrisilazan werden in 70 ml Pentan gelöst und auf -78°C gekühlt. Im Verlauf einer Stunde tropft man unter Rühren und Lichtausschluß 15,0 ml (= 126,6 mmol) Me_3COCl zu. Das Reaktionsgemisch wird nun 48 h auf -78°C gehalten. Dabei kristallisieren 8,6 g (= 92%) Me_3COH aus, von dem abdekantiert wird. Vom gelbgrünen Filtrat zieht man bei -20°C das Pentan ab. Der Rückstand läßt sich am Hochvakuum bei 65°C sublimieren. Man erhält 11,4 g (= 84% d.Th.)

N,N'-Trichlorhexamethylcyclotrisilazan

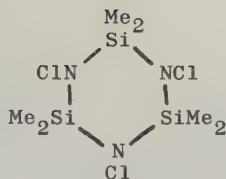
Analyse:

Verbindung		C	H	N	Cl
	ber:	22,32	5,62	13,01	32,94
	gef:	21,85	4,94	12,63	32,45

MG = 322,87

NMR-Lagen	-SiMe ₂	Lösungsmittel
	-23,2	Benzol
	-21,7	CCl_4

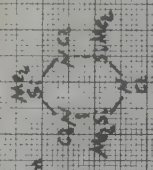
Massenspektrum von



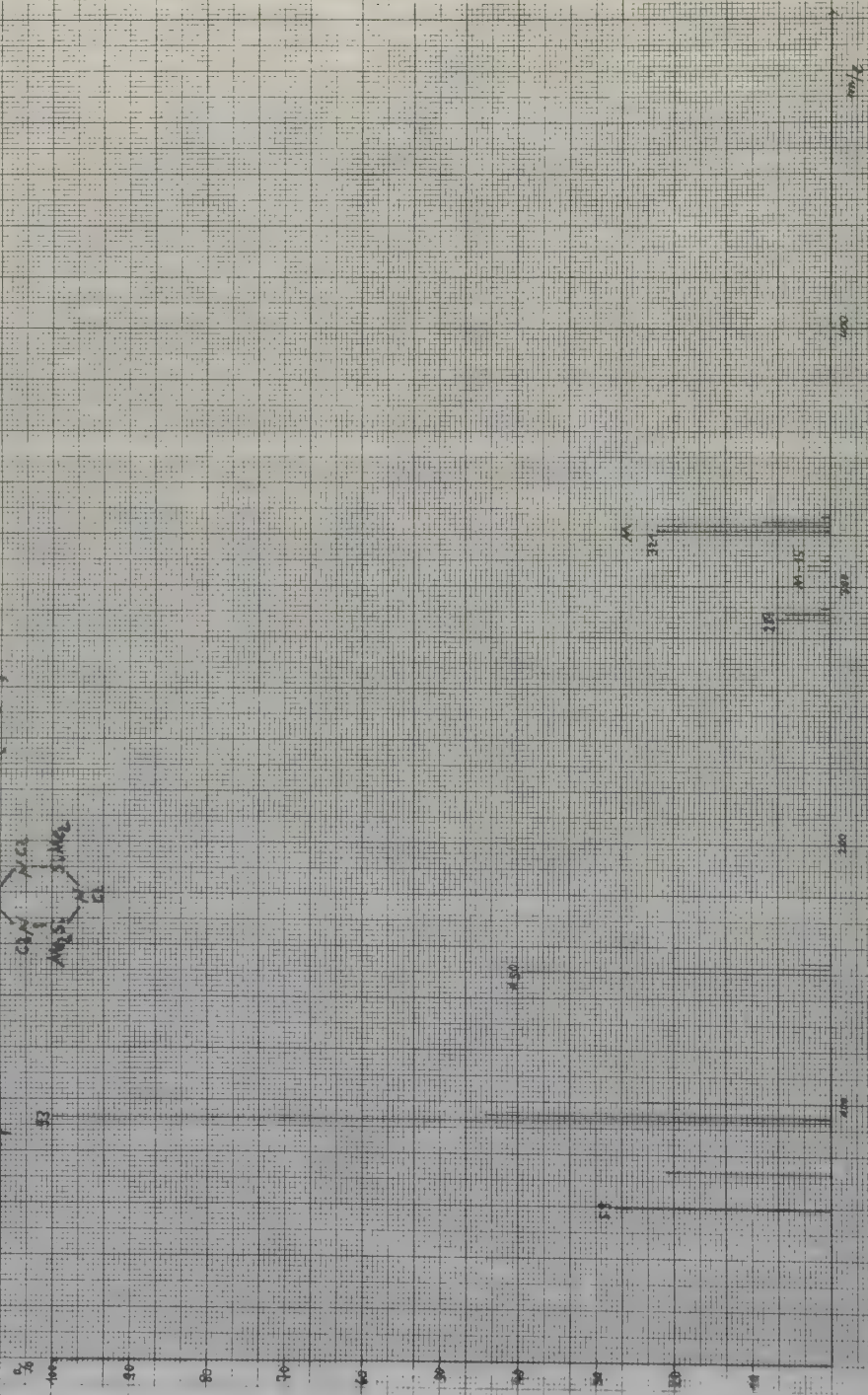
(70 eV) Ausschnitt

m/e	Ion	Intensität %
327		1,2
325		8,8
323		22,9
321		22,9
312		6,3
310		1,2
308		3,2
306		3,2
152		20,0
150		39,2
95		44,1
93		100,0
59		27,0

(70 eV)



Massenspektrum von



Versuch 13: Thermolyse von N,N',N''-Trichlorhexamethylcyclo-
trisilazan

2,41 g (= 7,45 mmol) N,N',N''-Trichlorhexamethylcyclotrisilazan werden mit 15 ml CCl_4 im Bombenrohr 5 h auf 150°C erhitzt. Das Halogenamin ist nach dem NMR-Spektrum völlig unzersetzt. Erst nachdem 36 h auf 170°C erhitzt wird, färbt sich die Lösung schwarz vom ausgefallenen Kohlenstoff. Dann wird abfiltriert und aufdestilliert. Bei $60\text{--}64^\circ\text{C}$ Normaldruck erhält man eine Fraktion, die im NMR-Spektrum als reines Dimethyldichlorsilan erkannt wird. Beim weiteren Erhitzen sublimiert nach dem Lösungsmittel bei $160^\circ\text{C}/10^{-3}\text{Torr}$ eine farblose Substanz und in der Vorlage sammeln sich 2 Tropfen einer Flüssigkeit, die im IR-Spektrum bei 2150 cm^{-1} eine starke Bande zeigt ($-\text{C}=\text{N}-?$). Von einer weiteren Untersuchung mußte wegen der geringen Menge Abstand genommen werden. Beim Sublimat handelt es sich um Ammoniumchlorid, wie eine Umsetzung mit NaOH und ein Chloridnachweis mit Silbernitrat ergibt.

Versuch 14: Umsetzung von Octamethylcyclotetrasilazan mit
 Me_3COCl im Molverhältnis 1:2

11,52 g (= 39,5 mmol) Octamethylcyclotetrasilazan werden in 50 ml Pentan gelöst. Die Lösung wird auf -10°C abgekühlt. Unter Rühren und Lichtausschluß tropft man 8,55 g (= 79 mmol) Me_3COCl im Verlauf einer Stunde zu. Nach weiteren 2 h wird die Reaktionsmischung 48 h auf -28°C gekühlt. Dabei fallen farblose Kristalle aus (8,2 g), die abfiltriert werden. Das im Vakuum etwas eingedampfte Filtrat liefert, nachdem es 4 Tage auf -28°C abgekühlt wird, eine zweite Fraktion von 4,1 g. Gesamtausbeute: 12,3 g = 86% d.Th.

Beide Fraktionen zeigen im NMR-Spektrum nur ein Signal in allen Lösungsmitteln, d.h. es kann nur 1,5 N,N'-Dichloroctamethylcyclo-tetrasilazan entstanden sein; die Analyse sowie das Massenspektrum bestätigen dies. Sp: $85^{\circ}\text{C}/10^{-3}\text{Torr}$.

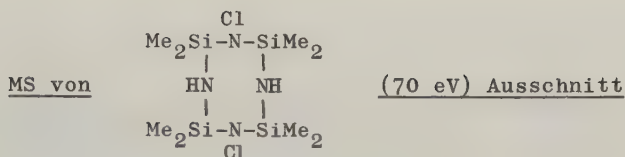
Analyse:

Verbindung		C	H	N	Cl
$ \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Me}_2\text{Si}-\text{N}-\text{SiMe}_2 \\ \quad \\ \text{HN} \quad \text{NH} \\ \quad \\ \text{Me}_2\text{Si}-\text{N}-\text{SiMe}_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array} $	ber:	26,57	7,25	15,49	19,61
	gef:	26,48	7,05	15,50	19,48

MG = 361,60

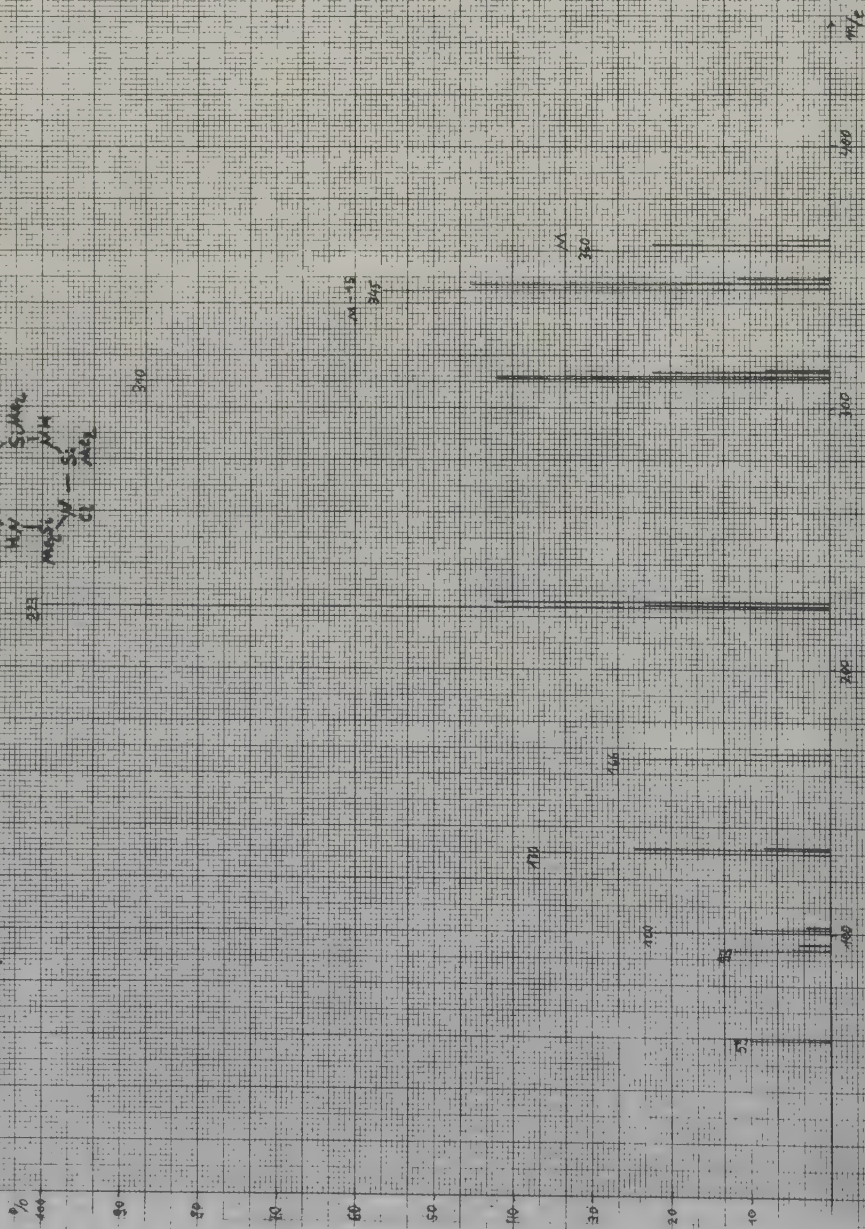
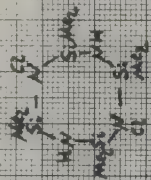
NMR-Lagen	-SiMe ₂	Lösungsmittel
	-14,9 Hz	Pentan
	-14,7 Hz	Ether
	-16,2 Hz	Benzol
	-14,1 Hz	Tetrachlorkohlenstoff

- 75 -



m/e	Ion	Intensität %
364	$\text{Me}_2\text{Si}-\text{N}-\text{SiMe}_2$	6,45
362	$\text{HN} \quad \text{NH}$	23,4
360	$\text{Me}_2\text{Si}-\text{N}-\text{SiMe}_2$ Cl	29,0
349		11,3
347	M - 15	45,2
345		56,5
310	$\text{Me}_2\text{Si}-\text{N}-\text{Si}-\text{N}-\text{SiMe}_2-\text{N}=\text{SiMe}_2$ + Cl Me ₂ H	85,5
223	$\text{Me}_2\text{Si}-\text{N}-\text{Si}-\text{N}-\text{SiMe}_2$ + Cl Me H	100,0
130	$\text{Me}_2\text{Si}-\text{N}-\text{Si}=\text{CH}_2$ $\text{Me}_2\text{Si}^+-\text{N}=\text{SiMe}_2$ + H Me	37,1
100	$\text{MeSi}^+-\text{N}=\text{SiMe}$	22,6
93	Me_2SiCl^+	12,9
59	Me_2SiH^+	10,5

Massenspektrometrie



Versuch 15: Umsetzung von Octamethylcyclotetrasilazan mit
 Me_3COCl im Molverhältnis 1:4

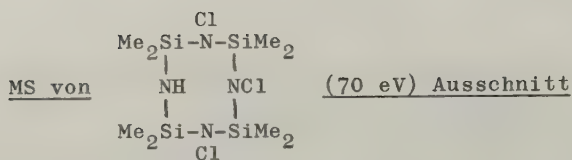
9,42 g (= 32,2 mmol) Octamethylcyclotetrasilazan werden in 100 ml Pentan gelöst und auf -10°C gekühlt. Unter Lichtaustausch tropft man im Verlauf einer Stunde 13,9 g (= 128,8 mmol) Me_3COCl zu. Es wird noch 2 h gerührt, dann kühlt man die Reaktionsmischung 4 Tage auf -78°C ab. Das ausgefallene Me_3COH (6,4 g = 67% d.Th.) wird abfiltriert und bei -20°C zieht man das Pentan im Vakuum ab. In der "Fiffi"-Destillationsapparatur erhält man bei $90-92^\circ\text{C}/10^{-3}\text{Torr}$ eine grünlich schimmernde Flüssigkeit, die beim Abkühlen zu schönen, farblosen Kristallen erstarrt. Ausbeute: 11,2 g = 88% d.Th. Wie die Analysen, das NMR-Spektrum und das Massenspektrum zeigen, ist 1,3,5-N,N',N''-Trichloroctamethylcyclotetrasilazan entstanden.

Analyse:

Verbindung		C	H	N	Cl
$ \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Me}_2\text{Si}-\text{N}-\text{SiMe}_2 \\ \quad \\ \text{HN} \quad \text{NH} \\ \quad \\ \text{Me}_2\text{Si}-\text{N}-\text{SiMe}_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array} $	ber:	24,26	6,36	14,14	26,85
	gef:	23,95	5,70	14,02	26,60

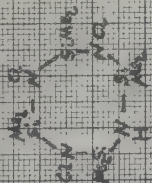
MG = 396,05

NMR-Lagen	Flächenverhältnis	Lösungsmittel
-17,7 Hz/-26,6 Hz	1:1	Benzol
-15,8 Hz/-23,4 Hz	1:1	CCl_4

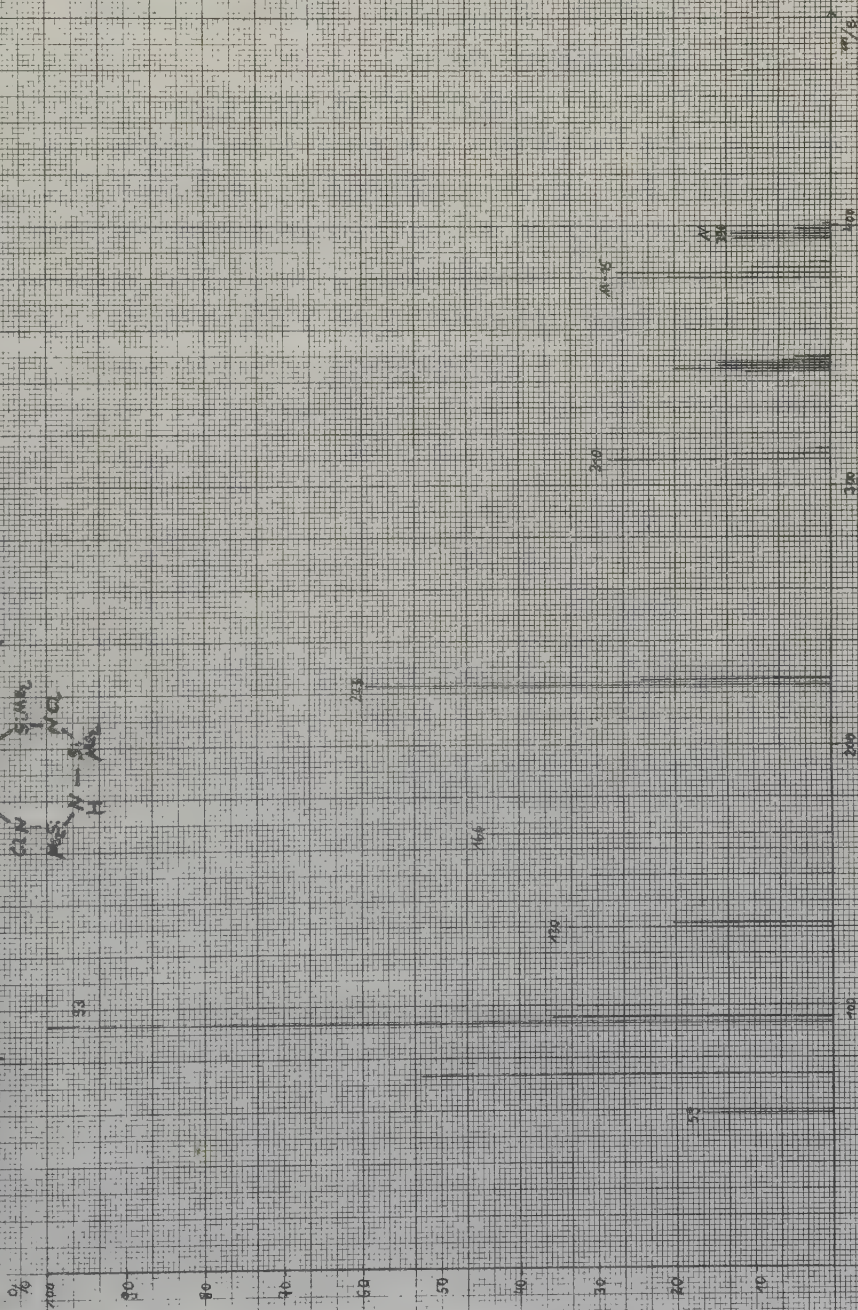


m/e	Ion	Intensität %
401	$ \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Me}_2\text{Si}-\text{N}-\text{SiMe}_2 \\ \quad \\ \text{HN} \quad \text{NCl} \\ \quad \\ \text{Me}_2\text{Si}-\text{N}-\text{SiMe}_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array} $	0,75
399		4,5
397		12,8
395		12,1
386		2,2
384		10,6
382	M - 15	27,2
380		21,2
347		15,3
346	$ \begin{array}{c} \text{Cl} \quad \quad \text{Cl} \\ \quad \quad \\ \text{Me}_2\text{Si}-\text{N}-\text{SiMe}_2-\text{N}-\text{SiMe}_2-\text{N}=\text{SiMe}_2 \end{array} $	15,1
345		19,7
310	$ \begin{array}{c} \text{Cl} \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{Me}_2\text{Si}-\text{N}-\text{SiMe}_2-\text{N}-\text{SiMe}_2-\text{N}=\text{SiMe}_2 \end{array} $	28,8
223	$ \begin{array}{c} \text{Cl Me H} \\ \quad \quad \\ \text{Me}_2\text{Si}-\text{N}-\text{Si}-\text{N}-\text{SiMe}_2 \\ \text{+} \end{array} $	59,1
130	$ \begin{array}{c} \text{+ H Me} \\ \text{Me}_2\text{SiN}-\text{Si}=\text{CH}_2 \quad \text{Me}_2\text{Si}-\text{N}=\text{SiMe}_2 \end{array} $	34,1
100	$ \begin{array}{c} \text{+} \\ \text{MeSi}-\text{N}=\text{SiMe} \end{array} $	32,2
93	$ \begin{array}{c} \text{+} \\ \text{Me}_2\text{SiCl} \end{array} $	35,0
59	$ \begin{array}{c} \text{+} \\ \text{Me}_2\text{SiH} \end{array} $	17,1

Massachusetts

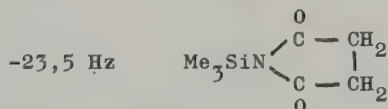


(1992)



Versuch 16: Umsetzung von Me_3SiNH_2 mit N-Bromsuccinimid
im Molverhältnis 1:2

256 mmol N-Br-Succinimid werden in 100 ml CH_2Cl_2 von -78°C suspendiert. In diese Lösung läßt man langsam Me_3SiNH_2 einfließen. Nach 8 h wird vom Succinimid abfiltriert. Der Kolben mit dem Filtrat wird an die Kondensationsapparatur angeschlossen und die flüchtigeren Anteile werden abkondensiert. Anschließend kondensiert man bei -78°C 30 ml Pentan auf den roten Festkörper auf. Das NMR-Spektrum der Lösung zeigt 3 ^1H -NMR-Signale bei -23,5 Hz, -21,7 Hz und -12,8 Hz, die folgenden Verbindungen zugeordnet werden:



Die relativen Mengen der Verbindungen sind 1:3,7:10,8.

Eine Trennung des Dibromamins vom Monobromamin und Trimethylsilylsuccinimid gelingt nicht. Eine Kondensation ist wegen des niedrigen Dampfdrucks der Verbindung bei -78°C nicht möglich. Auch eine fraktionierte Kristallisation aus Pentan bringt nicht den gewünschten Erfolg.

Versuch 17: Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{-NH}_2$ mit
N-Bromsuccinimid im Molverhältnis 1:1

4,87 g (= 20,8 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NH}_2$ werden in 50 ml CCl_4 gelöst und auf 0°C gekühlt. Unter Lichtausschluß werden im Verlauf von 10 Minuten 3,91 g (= 20,8 mmol) N-Bromsuccinimid zugegeben. Die Reaktionsmischung wird nun bei 0°C 22 h gerührt, wo-

bei 3 NMR-Proben nach 4,8 und 22 h entnommen werden. Das NMR-Spektrum der 3 Proben ist jedoch identisch. Es zeigt 6 Signale bei -10,1/-10,8 1:3 (Ausgangssubstanz $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NH}_2$), bei -14,5/-19,7 3:1 vermutlich $\text{Me}_3\text{SiNSiMe}_2\text{NHBr}$ und -16,0/-33,9 3:1 $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NBr}_2$. Die Mengen der 3 Substanzen verhalten sich wie 1:0, 75:1. Das CCl_4 wird nun bei Raumtemperatur am Vakuum abgezogen. Auf den Reaktionskolben wird ein Sublimationsgerät mit einem wassergekühlten Sublimationsfinger aufgesetzt. Bei 40-50°C sublimiert am Hochvakuum eine rotbraune Substanz. Das Sublimat zeigt im NMR-Spektrum wieder die 6 Signale mit den gleichen chem. Verschiebungen wie oben. Die 3 Verbindungen sind jedoch jetzt in anderen relativen Mengenverhältnissen vorhanden:



Auch durch nochmalige Sublimation läßt sich das Substanzgemisch nicht besser auftrennen.

Versuch 18: Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NH}_2$ mit N-Bromsuccinimid im Molverhältnis 1:2

21,3 g (= 91,0 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NH}_2$ werden in 100 ml CCl_4 gelöst. Unter Eiskühlung und Lichtausschluß werden im Verlauf einer halben Stunde 34,2 g (= 182 mmol) N-Bromsuccinimid eingetragen. Anschließend wird noch 3 h bei 0°C gerührt. Das entstandene Succinimid (17,80 g = 99,5% d.Th.) wird in einer Wippe abfiltriert. Vom rotbraunen Filtrat wird ein NMR-Spektrum aufgenommen, das nur 2 Signale im Verhältnis 3:1 bei -15,7 Hz und -33,2 Hz zeigt. Bei 10°C wird das CCl_4 im Vakuum abgezogen, zu-

rück bleiben 35,7 g (100% d.Th.) analysenreines



Analyse:

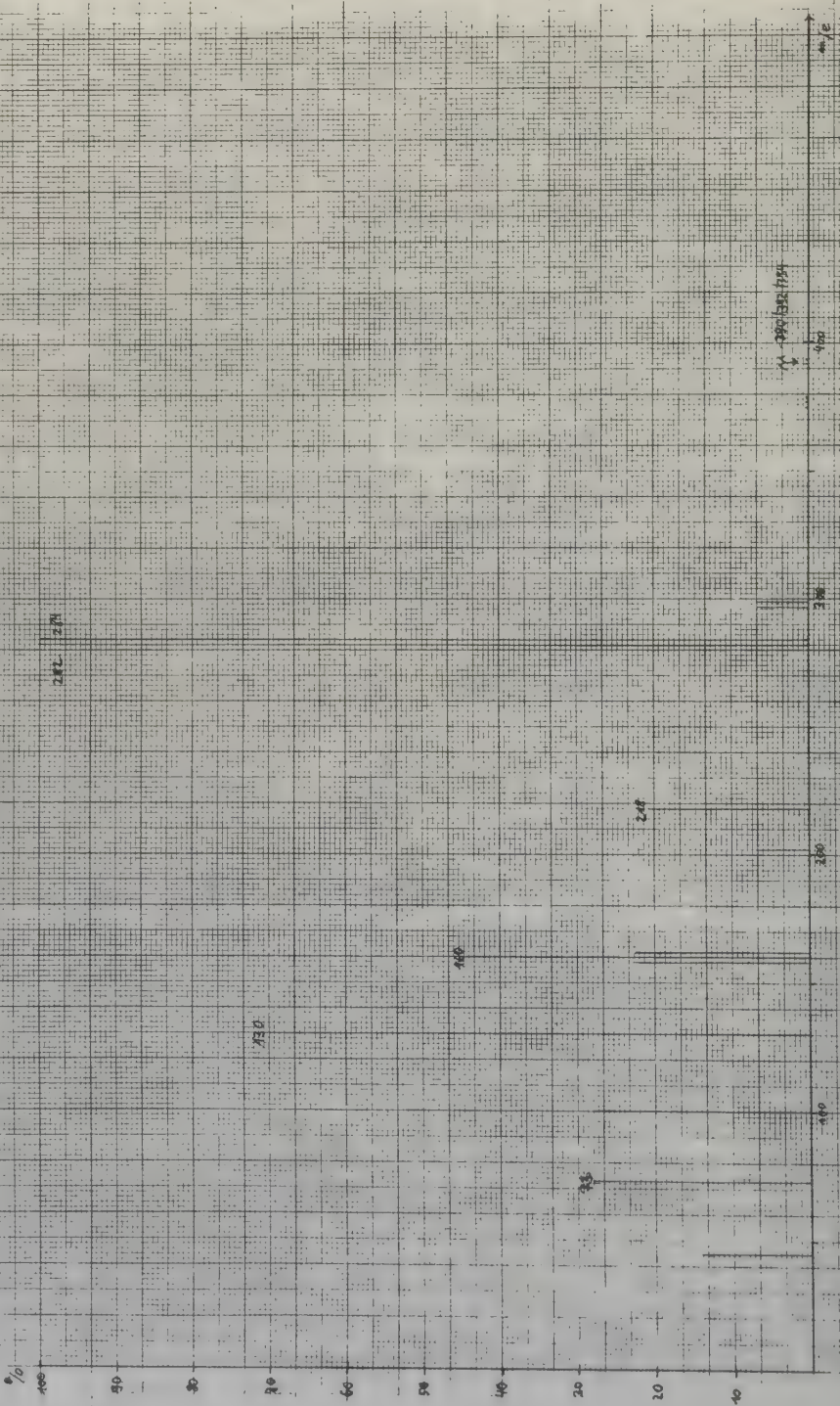
Verbindung		C	H	N	Br
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NBr}_2$	ber:	24,49	6,17	7,14	40,73
MG = 392,4	gef:	24,45	5,89	6,85	39,94

Nicht immer gelingt es, die Verbindung am Hochvakuum zu sublimieren (bei 105-110°C). Meist zersetzt sie sich stürmisch beim Erhitzen über 80°C. Die flüssigen Zersetzungsprodukte weisen im ^1H -NMR-Spektrum eine Vielzahl von Signalen auf, die nicht zu deuten sind.

MS von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NBr}_2$ (70 eV) Ausschnitt

m/e	Ion	Intensität %
394		0,1
392	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NBr}_2$	0,2
390		0,1
379		0,2
377	$\begin{array}{c} \text{Me}_2^+\text{Si} \\ \text{Me}_3\text{Si} \end{array} \text{N-SiMe}_2\text{NBr}_2$	0,4
375		0,2
299		
297	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{Br}$	6,9
284		
282	$\begin{array}{c} \text{Me}_2^+\text{Si} \\ \text{Me}_3\text{Si} \end{array} \text{NSiMe}_2\text{Br}$	100,0
218	$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \\ \text{Me}_3\text{Si} \end{array} \text{N-SiMe}_2^+$	20,7
202	$(\text{NSi}_3\text{Me}_7\text{-H})^+$	10,1
162		22,1
160	Br_2	44,2
158		22,1
130	$\begin{array}{c} + \\ \text{Me}_2\text{Si-N=SiMe}_2 \end{array} \quad \begin{array}{c} + \\ \text{MeSi=N-SiMe}_3 \end{array}$	70,8
100	$\begin{array}{c} + \\ \text{MeSi-N=SiMe} \end{array}$	28,0
73	Me_3Si^+	27,5
45	$\begin{array}{c} + \\ \text{MeSiH}_2 \end{array}$	14,1

Massenspektrum von $(\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{N}_4)_x$ (30 eV)



Versuch 19: Umsetzung von $\text{Me}_3\text{Si}\overset{\text{H}}{\text{N}}\text{-SiMe}_2\text{-}\overset{\text{H}}{\text{N}}\text{-SiMe}_3$ mit
N-Bromsuccinimid im Molverhältnis 1:2

10 ml (= 8,38 g = 35,6 mmol) $\text{Me}_3\text{Si}\overset{\text{H}}{\text{N}}\text{-SiMe}_2\text{-}\overset{\text{H}}{\text{N}}\text{-SiMe}_3$ werden in 100 ml CCl_4 gelöst und mit 13,39 g (= 71,2 mmol) N-Bromsuccinimid bei 0°C 26 h unter Lichtausschluß gerührt. Das entstandene Succinimid wird über eine Wippe abfiltriert. Vom rotbraunen Filtrat kondensiert man das Lösungsmittel bei Raumtemperatur ab. Der Rückstand wird am Hochvakuum sublimiert. An dem mit Wasser gekühlten Sublimationsfinger sammeln sich bei einer Badtemperatur von 45-50°C 2,2 g rotbraune Kristalle (Ausbeute: 15,7% d.Th.). Die im Kolben verbliebene dunkle, feste Masse zersetzt sich beim weiteren Erhitzen unter Bildung von braunen Dämpfen. Das NMR-Spektrum der Verbindung weist 2 Signale im Verhältnis 3:1 bei -15,5 Hz und -22,5 Hz in CCl_4 auf. Die Analysen bestätigen die Darstellung von $\text{Me}_3\text{Si}\overset{\text{Br}}{\text{N}}\text{-SiMe}_2\text{-}\overset{\text{Br}}{\text{N}}\text{-SiMe}_3$.

Analyse:

Verbindung	C	H	N	Br
$\text{Me}_3\text{Si}\overset{\text{Br}}{\text{N}}\text{-SiMe}_2\text{-}\overset{\text{Br}}{\text{N}}\text{-SiMe}_3$	ber: 24,49	6,17	7,14	40,73
MG = 392,40	gef: 23,84	5,88	7,07	40,10

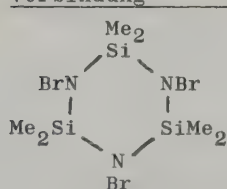
Versuch 20: Umsetzung von Hexamethylcyclotrisilazan mit
N-Bromsuccinimid im Molverhältnis 1:3

9,06 g (= 41,4 mmol) Hexamethylcyclotrisilazan werden in 125 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst und auf -20°C abgekühlt. Unter Rühren und Lichtausschluß werden 12,1 g (= 124,2 mmol) N-Bromsuccinimid in kleinen Portionen im Verlauf einer halben Stunde eingebracht. Im $^1\text{H-NMR}^1$ Spektrum zeigen sich 4 Signale bei -3,7 Hz (Hexamethylcyclotrisilazan), bei -11,4 Hz und -13,2 Hz im Ver-

hältnis 1:2 (mono- oder dibromiertes Produkt) und bei -21,3 Hz. Wenn das Substanzgemisch Raumtemperatur erreicht hat, läßt man noch 12 h rühren. Das ^1H -NMR-Spektrum in CCl_4 enthält nur noch ein Signal bei -21,3 Hz. Das entstandene Succinimid (12,05 g = 99%) läßt sich mit einer Wippe abfiltrieren. Bei Normaldruck wird Tetrachlorkohlenstoff abdestilliert. Die Hochvakuumdestillation in einer Brücke aus braunem Glas ergibt bei $69^\circ\text{C}/10^{-3}\text{Torr}$ eine Flüssigkeit, die im Kühler zu ockerfarbenen Kristallen erstarrt.

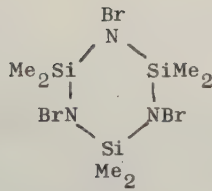
Ausbeute: 17,72 g = 94% d.Th.

Analyse:

Verbindung		C	H	N	Br
	ber:	15,79	3,98	9,21	52,54
	gef:	15,30	3,91	8,76	51,90

MG = 456,25

NMR-Lagen	-SiMe ₂	Lösungsmittel
	-21,3	CCl_4
	-24,3	Pentan
	-24,5	Benzol

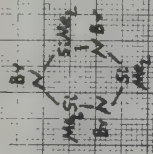


Massenspektrum von

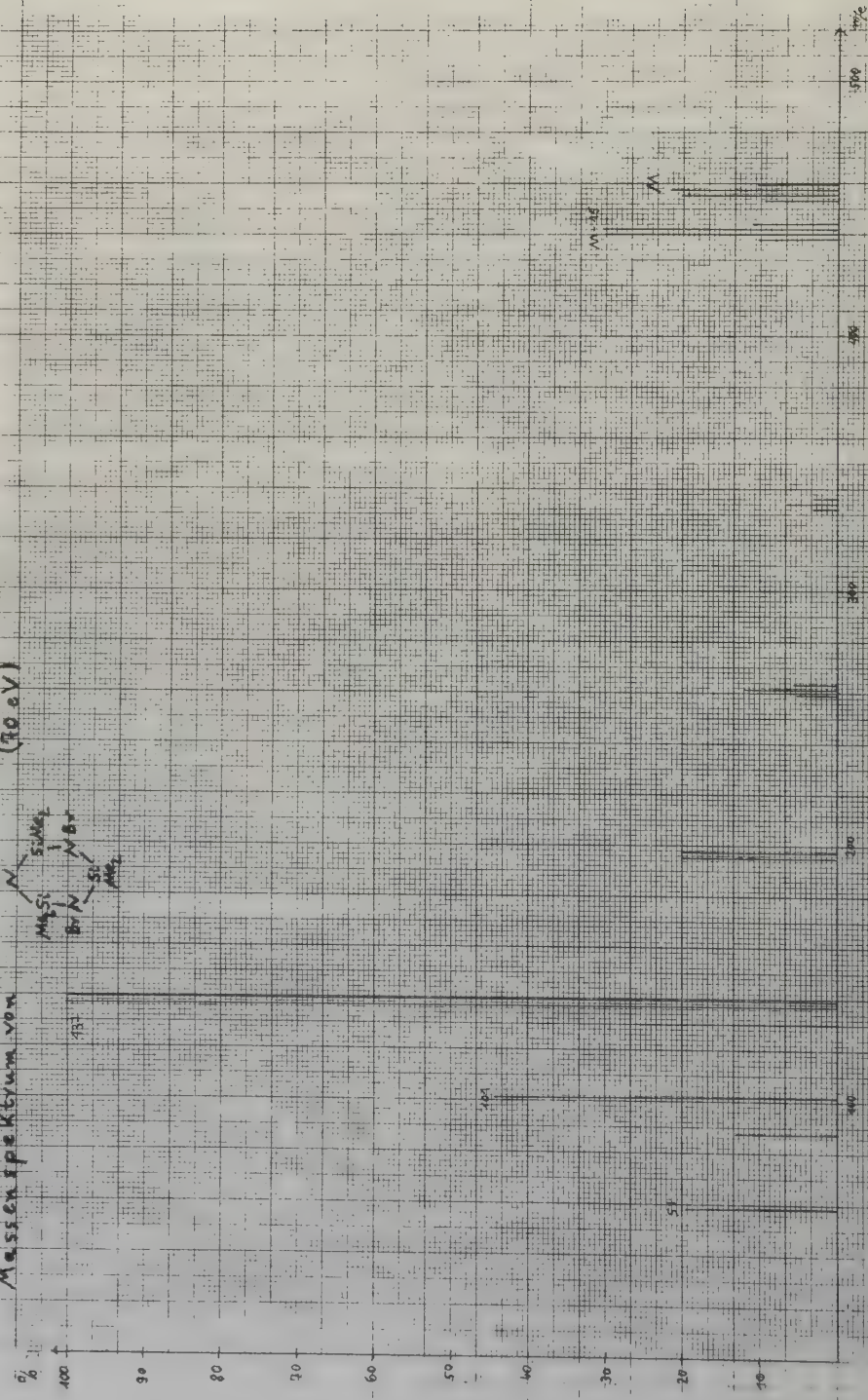
(70 eV) Ausschnitt

m/e	Ion	Intensität %
459		10,8
457		22,3
455		21,1
453		9,2
444		11,0
442		30,1
440	M - 15	29,2
438		9,7
263		6,2
261	+ Br Me MeSi-N-Si-Br	11,8
259		5,5
197		
195	Br + Me ₂ Si-N-SiMe	19,5
139		
137	+ Me ₂ SiBr	100,0
130	+ Me ₂ Si-N-SiMe ₂	26,2
101	(Me ₂ Si ₂ NH) ⁺	43,1
59	+ HSiMe ₂	16,6

(70 eV)



Massenspektrum von



Versuch 21: Umsetzung von Octamethylcyclotetrasilazan
mit N-Bromsuccinimid im Molverhältnis 1:4

Für die folgende Umsetzung werden braune Glasgeräte benötigt.
 12,8 g (= 40,5 mmol) Octamethylcyclotetrasilazan werden in
 200 ml CCl_4 gelöst und auf -15°C abgekühlt. Unter starkem Rüh-
 ren gibt man mit einem Feststoffdosiertrichter 28,8 g (= 162
 mmol) N-Bromsuccinimid zu. Nach 4stündigem Rühren bei einer
 Temperatur von -10 bis -15°C filtriert man vom entstandenen
 Succinimid ab (18,7 g = 117% d.h. der Niederschlag enthält
 noch N-Bromsuccinimid). Von der rotbraunen Lösung destilliert
 man bei Normaldruck das Lösungsmittel CCl_4 ab (77°C). Der flüs-
 sige Rückstand wird am Hochvakuum über eine luftgekühlte Brücke
 aus braunem Glas destilliert. Nach der ersten Fraktion bei 73 -
 $74^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr erhält man die Hauptfraktion bei 94 - $97^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr,
 eine Flüssigkeit, die nach einiger Zeit zu schönen, gelbroten
 Kristallen erstarrt.

Ausbeute: 13,8 g = 64% d.Th. an 1,3,5-N,N',N"-Tribromoctamethyl-
 cyclotetrasilazan.

Analyse:

Verbindung		C	H	N	Br
$\begin{array}{c} \text{Br} \\ \\ \text{Me}_2\text{Si}-\text{N}-\text{SiMe}_2 \\ \quad \\ \text{HN} \quad \text{NBr} \\ \quad \\ \text{Me}_2\text{Si}-\text{N}-\text{Si} \\ \\ \text{Br} \end{array}$	ber:	18,14	4,76	10,60	45,28
	gef:	17,95	5,06	11,04	44,95
MG = 529,43					

NMR-Lagen	Flächenverh.	Lösungsm.
-19,0 Hz/-27,8 Hz	1:1	Pentan
-17,2 Hz/-26,0 Hz	1:1	CCl_4

Versuch 22: Umsetzung von 1,5 N,N'-Dichloroctamethylcyclotetrasilazan mit N-Bromsuccinimid im Molverhältnis 1:2

3,23 g (= 8,95 mmol) 1,5 N,N'-Dichloroctamethylcyclotetrasilazan werden in 50 ml CCl_4 gelöst und auf 0°C gekühlt. Unter Rühren und Lichtausschluß gibt man 3,19 g (= 17,90 mmol) N-Bromsuccinimid zu. An der nach 3 h entnommenen NMR-Probe sieht man, daß keine Umsetzung stattgefunden hat. Auch nach einer Reaktionsdauer von 5 h bei Raumtemperatur sowie weiteren 5 h bei 40°C ist kein Umsatz ersichtlich. Schließlich wird das Gemisch 5 h lang am Rückfluß gehalten. Nach dem Abkühlen wird vom Rückstand abfiltriert. Im Filtrat zeigen sich zwei neue Signale bei -16,0 Hz und 25,4 Hz im Verhältnis 1:1. Vom Filtrat wird Tetrachlorkohlenstoff abgezogen und durch 20 ml Pentan ersetzt. Nach 48 h bei -28°C kristallisieren 1,3 g (= 33% d.Th.) einer leuchtend gelben Verbindung aus. Die Analyse, das NMR-Spektrum sowie das Massenspektrum beweisen die Darstellung von 1,5-N,N'-Dichlor-3-N''-Brom-octamethylcyclotetrasilazan. Sp: $91-94^\circ\text{C}/10^{-3}\text{Torr}$.

Analyse:

Verbindung	C	H	N	Cl	Br
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Me}_2\text{Si}-\text{N}-\text{SiMe}_2 \\ \quad \\ \text{HN} \quad \text{NBr} \\ \quad \\ \text{Me}_2\text{Si}-\text{N}-\text{SiMe}_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	ber: 21,81	5,72	12,72	16,10	18,14
	gef: 22,06	5,45	12,03	33,65*	

MG = 440,51

* Oxidationswert

Versuch 23: Umsetzung von Me_3SiNHLi mit JCl
im Molverhältnis 1:1

In der Wippe werden bei -78°C eine Lösung von 420 mg (= 2,58 mmol) JCl in 15 ml Pentan mit einer Aufschlemmung von 245 mg (= 2,58 mmol) Me_3SiNHLi in 20 ml Pentan vereinigt. Man läßt das Reaktionsgemisch unter Rühren langsam auftauen. Bei -20°C verschwindet die Farbe des Jodchlorids und der Niederschlag von Me_3SiNHLi . Die entstehende Lösung zeigt im ^1H -NMR-Spektrum nur ein Signal bei $-3,2$ Hz, welches anzeigt, daß Hexamethyldisilazan entstanden ist. Nach 4 Stunden ist etwas farbloser Niederschlag entstanden. Er zeigt eine positive Reaktion auf J^- , Cl^- und NH_3 .

Versuch 24: Umsetzung von Me_3SiNH_2 mit N-Jodsuccinimid
3,8 g (= 42 mmol) Me_3SiNH_2 werden mit 9,4 g (= 42 mmol) N-Jodsuccinimid in 50 ml CH_3Cl_2 bei -78°C aufkondensiert. Das Gemisch wird 12 Stunden bei -78°C gerührt. Dann läßt man langsam auftauen und filtriert von einem violetten Rückstand ab, der beim Trocknen heftig explodiert ($\text{NJ}_2?$).

Das ^1H -NMR-Spektrum des Filtrats zeigt nur ein Signal bei $-3,2$ Hz: Hexamethyldisilazan.

Versuch 25: Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NH}_2$ mit N-Jodsuccinimid im Molverhältnis 1:2

6,99 g (= 29,8 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NH}_2$ werden in 100 ml CCl_4 gelöst und auf 0°C gekühlt. In kleinen Portionen gibt man 13,5 g (= 59,6 mmol) N-Jodsuccinimid zu. Das Reaktionsgemisch wird 12 h unter Lichtausschluß gerührt. Anschließend wird über eine Wippe abfiltriert und vom Filtrat CCl_4 am Vakuum abgezogen.

Der verbleibende flüssige Rest wird destilliert. Man erhält bei 83-85°C/ 9 Torr ca. 5 ml einer farblosen Flüssigkeit, die nach einiger Zeit erstarrt. Das NMR-Spektrum weist die Verbindung zweifelsfrei als Ausgangssubstanz $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NH}_2$ aus.

Versuch 26: Umsetzung von Tris-(trimethylsilyl)hydroxylamin mit Schwefeltrioxid im Molverhältnis 1:1,5

8,55 g (= 34,3 mmol) Tris-silylhydroxylamin werden in 20 ml Methylenchlorid gelöst und auf -80 bis -90°C gekühlt. Im Verlauf einer Stunde tropft man 18,7 ml (= 50,7 mmol = 147% bez. auf Tris-silylhydroxylamin) einer Lösung von Schwefeltrioxid in Methylenchlorid zu. Der SO_3 -Gehalt der Lösung wurde acidimetrisch zu 2,7 mmol/ml bestimmt. Im NMR-Spektrum der Reaktionsmischung erkennt man außer dem Signal von $(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{SO}_2$ bei -24 Hz noch 2 Signale bei -14,1 Hz und -26,0 Hz im Verhältnis 3:1. Die Signale der Ausgangsverbindung Tris-silylhydroxylamin sind nicht mehr vorhanden. Bei Zimmertemperatur wird das Methylenchlorid abkondensiert und der Rückstand bei 50-55°C/ 10^{-3} Torr sublimiert. Man erreicht dadurch jedoch nur eine grobe Reinigung. Das Destillat (8,5 g) enthält laut NMR-Integration noch 32% an Bis(trimethylsilyl)-sulfat. Ein Destillationsversuch bei 82°C/4 Torr zur besseren Auftrennung des Gemisches bleibt erfolglos; die Substanz zersetzt sich unter Gasentwicklung (N_2 ?) und man erhält ausschließlich Bis(trimethylsilyl)-sulfat. Durch fraktionierte Kristallisation läßt sich eine Trennung erreichen. Beim Abkühlen kristallisiert zuerst Bis(trimethylsilyl)-sulfat aus, während $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NOSO}_3\text{SiMe}_3$ in Lösung

bleibt. Durch mehrmalige Wiederholung dieses Vorgangs erhält man schließlich 3,1 g (= 28% d.Th.) reines $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NOSO}_3\text{SiMe}_3$.

Analyse:

Verbindung		C	H	N
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NOSO}_3\text{SiMe}_3$	ber:	32,79	8,26	4,25
MG = 329,66	gef:	34,15	8,30	4,24

NMR-Lagen	Flächenverh.	Lösungsmittel
-14,0 Hz/-23,0 Hz	2:1	Pentan
-10,2 Hz/-15,8 Hz	1:2	Benzol
-14,2 Hz/-15,0 Hz	2:1	Methylenchlorid

Versuch 27: Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{SiNLi})_2\text{SiMe}_2$ mit Me_3COCl
im Molverhältnis 1:1

a) in Ether

2,28 g (= 11,7 mmol) $(\text{Me}_3\text{SiNLi})_2\text{SiMe}_2$ werden in 50 ml Ether gelöst und auf -78°C abgekühlt. Im Verlauf einer Stunde tropft man 1,4 ml (= 11,7 mmol = 1,27 g) Me_3COCl zu. Nach einer Rührzeit von 2 Stunden läßt man langsam auf Raumtemperatur auftauen. Von der trüben Lösung wird das Lösungsmittel abkondensiert. Es verbleiben wenige ml eines milchigen Öls, das der Destillation unterworfen wird. Es läßt sich eine Fraktion bei $88-90^\circ\text{C}/12\text{ mm}$ gewinnen (1,72 g), die anhand des NMR- und IR-Spektrums sowie der Analyse als $(\text{Me}_3\text{SiNH})_2\text{SiMe}_2$ identifiziert wird.

$^1\text{H-NMR}$: = -4,3 / -4,8 Hz (3:1), i TMS, Ether

b) in Pentan

2,34 g (= 9,5 mmol) $(\text{Me}_3\text{SiNLi})_2\text{SiMe}_2$ werden in 75 ml Pentan gelöst und auf -78°C gekühlt. Innerhalb 1 Stunde werden 1,15 ml

(= 9,5 mmol = 1.03 g) Me_3COCl in 20 ml Pentan gelöst zugetropft. Bei -60°C bis -40°C wird das Pentan abgezogen. Der Rückstand wird der Destillation unterworfen. Bei $82-84^\circ\text{C}/12$ mm erhält man 1 ml $(\text{Me}_3\text{SiNH})_2\text{SiMe}_2$. Beim weiteren Erhitzen lassen sich bei $94-98^\circ\text{C}/8$ mm wenige Tropfen einer gelbgrünen Substanz erhalten, die anhand NMR-Spektrum und Analyse als $\text{Me}_3\text{SiNCl-SiMe}_2\text{-NHSiMe}_3$ identifiziert wurde.

$^1\text{H-NMR}$:	Lsm.	(Hz)	Flächenverhältnis
	Pentan	6,3 / 13,1	3:5
	Benzol	6,3 / 14,2	3:5
	CCl_4	5,1 / 11,7	3:5

Versuch 28: Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{SiNLi})_2\text{SiMe}_2$ mit J_2

a) in Pentan

1,17 g (= 4,75 mmol) $(\text{Me}_3\text{SiNLi})_2\text{SiMe}_2$ werden in 25 ml Pentan gelöst. 1,2 g (= 4,75 mmol) Jod löst man in 50 ml Pentan und gibt die Lösung bei -78°C langsam zu $(\text{Me}_3\text{SiNLi})_2\text{SiMe}_2$. Es bildet sich ein weißer Niederschlag. Nach zwei Stunden Rühren bei Zimmertemperatur wird bei $62^\circ\text{C}/\text{HV}$ destilliert. Aus den Signalen des NMR-Spektrums läßt sich folgern, daß $(\text{Me}_3\text{SiNH})_2\text{SiMe}_2$ entstanden ist.

$^1\text{H-NMR}$: = -4,2 Hz / -4,8 Hz (3:1), 1 TMS, Pentan

b) in THF

Diesmal werden 2,11 g (= 8,6 mmol) $(\text{Me}_3\text{SiNLi})_2\text{SiMe}_2$ in 100 ml THF vorgelegt und 2,18 g (= 8,6 mmol) Jod allmählich hinzugefügt. Man erhält eine rötliche Lösung. Auch bei dieser Umsetzung bildet sich ausschließlich $(\text{Me}_3\text{SiNH})_2\text{SiMe}_2$, wie das NMR-Spektrum zeigt.

$^1\text{H-NMR}$: = -3,8 Hz, 1 TMS, THF

Versuch 29: Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{SiNLi})_2\text{SiMe}_2$ mit JCl

In 12,5 ml Benzol werden 2,06 (= 8,4 mmol) $(\text{Me}_3\text{SiNLi})_2\text{SiMe}_2$ gelöst. Dieser Lösung werden bei Raumtemperatur 1,36 g (= 8,4 mmol) JCl, gelöst in 12,5 ml Benzol, zugegeben. Anschließend wird aufdestilliert. Nach dem Lösungsmittel erhält man bei 84-86°C/12 mm eine einzige Fraktion (1,5 ml), die anhand des NMR-Spektrums als $(\text{Me}_3\text{SiNH})_2\text{SiMe}_2$ erkannt wird.

$^1\text{H-NMR}$: = -6,9 Hz / -7,8 Hz (3:1), 1 TMS, Benzol

Versuch 30: Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{SiNLi})_2\text{SiMe}_2$ mit CuCl_2 im Verhältnis 1:1

Es werden 734 mg (= 5,5 mol) CuCl_2 mit 25 ml Pentan in einen Rundkolben gegeben. 1,36 g (= 5,5 mol) des $(\text{Me}_3\text{SiNLi})_2\text{SiMe}_2$ löst man in 25 ml Pentan und tropft es bei -78°C zu. Das Reaktionsgemisch wird danach langsam aufgetaut; es hat sich eine rötliche Lösung gebildet, von der das Pentan abgezogen wird. Anschließend wird der Rückstand der HV-Destillation unterworfen. Bis zu einer Badtemperatur von 140°C kann jedoch nichts überdestilliert werden. Die rötliche Festsubstanz läßt sich nun nicht umkristallisieren, da sie in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich ist.

Versuch 31: Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{SiNLi})_2\text{SiMe}_2$ mit CuCl / O_2

In 50 ml Ether werden 5,3 g (= 53,2 mmol) CuCl gelöst. Unter Eiskühlung werden 6,56 g (= 26,6 mmol) $(\text{Me}_3\text{SiNLi})_2\text{SiMe}_3$ in 20 ml Ether, langsam der CuCl-Lösung zugetropft. Gegen Ende der Reaktion beobachtet man eine violette Färbung und es fällt ein weißer Niederschlag von LiCl aus. Beim langsamen Auftauen nimmt das Reaktionsgemisch eine dunkelrote Farbe an. Man leitet nun 45 Mi-

nuten O_2 in die Lösung ein, die dabei noch dunkler wird. Nach der Entfernung des Lösungsmittels bleibt ein schwarzes, zähes Öl als Rückstand, von dem sich nur wenige Tropfen im Fiffi destillieren lassen. Die Untersuchung des Destillats liefert folgendes NMR-Spektrum:

1H -NMR: = -4,5 / -5,3 Hz (3:1) i TMS, Pentan

Diese Daten beweisen, daß $(Me_3SiNH)_2SiMe_2$ entstanden ist. Eine Umkristallisation des schwarzen Destillationsrückstands bleibt erfolglos, da er in allen üblichen Lösungsmitteln unlöslich ist.

Versuch 32: Umsetzung von $PhNH-SiMe_2-NHPh$ mit $LiBu$

In einem Rundkolben werden 50,7 g (= 209 mmol) $PhNH-SiMe_2-NHPh$ vorgelegt. 256 ml (= 418 mmol) in Hexan gelöstes $LiBu$ (1,63 molar) wird hinzugetropft. Nach kurzer Zeit fällt das Lithiumsalz $(PhNLi)_2SiMe_2$ als weißer Niederschlag aus.

<u>Analyse:</u>	C	H	N
ber:	65,6	10,93	10,93
gef:	63,2	9,51	9,37

Versuch 33: Umsetzung von $(PhNLi)_2SiMe_2$ mit Me_3COCl

a) in Ether

Es werden 2,94 g (= 11,6 mmol) $(PhNLi)_2SiMe_2$ zusammen mit 65 ml Ether in einen Rundkolben gegeben. Bei $-78^{\circ}C$ tropft man dann 1,38 ml (= 11,6 mmol) Me_3COCl langsam zu. Es fällt $LiCl$ aus, das nach Reaktionsende abfiltriert wird. Das NMR zeigt, daß $(PhNH)_2SiMe_2$ entstanden ist.

1H -NMR: = -21,7 Hz, i TMS, Ether

b) in Pentan

17,4 mmol (= 2,08 ml) Me_3COCl tropft man zu 4,42 g (= 17,4 mmol)

$\text{PhNLi-SiMe}_2\text{-NLiPh}$ in 100 ml Pentan. Die Zugabe von Me_3COCl erfolgt bei einer Temperatur von -78°C . Nach Filtration des ausgefallenen LiCl wird die verbleibende Flüssigkeit mittels NMR-Spektrum untersucht. Es hat sich $(\text{PhNH})_2\text{SiMe}_2$ gebildet.

$^1\text{H-NMR}$: = $-19,2$ Hz, 1 TMS, Pentan.

Versuch 34: Umsetzung von $(\text{PhNLi})_2\text{SiMe}_2$ mit O_2

Bei dieser Reaktion werden 2,28 g (= 9 mmol) $(\text{PhNLi})_2\text{SiMe}_2$ in 100 ml Benzol gelöst. Im Anschluß daran wird in diese Lösung O_2 eingeleitet. Das Reaktionsgemisch färbt sich nach einiger Zeit schwarz. Nach der destillativen Entfernung des Benzols verbleibt eine schwarze, unlösliche Substanz, die nicht weiter untersucht wurde.

Versuch 35: Umsetzung von $\text{CH}_2(\text{SiMe}_2\text{Br})_2$ mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$

Zu 9,37 g (= 32,3 mol) Bis(bromodimethylsilyl)methan in 15 ml Benzol werden unter Rühren 14 ml (= 10,4 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ in 50 ml Benzol zugetropft. Anschließend wird die Lösung 15 Stunden unter Rückfluß gekocht.

Von den zahlreichen Signalen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung lassen sich nur 2 Signale mit Sicherheit dem trimeren Imin zuordnen. (s.a. Versuch 36).

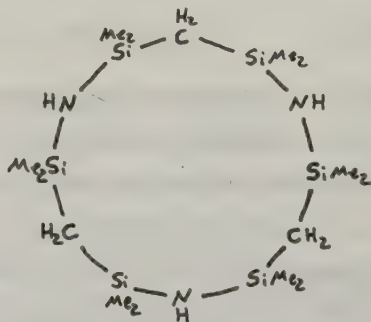
$^1\text{H-NMR}$: = $-8,4$ / $-10,4$ Hz, (3:1), 1 TMS, Benzol

Versuch 36: Umsetzung von $\text{CH}_2(\text{SiMe}_2\text{Br})_2$ mit NH_3

Es werden 5,22 g (= 18 mmol) $\text{CH}_2(\text{SiMe}_2\text{Br})_2$ in 80 ml Benzol vorgelegt. Nach dem Einleiten von Ammoniak (20 Minuten) wird der gebildete weiße Niederschlag von Ammoniumbromid NH_4Br abfiltriert und anschließend das Lösungsmittel abgezogen. Bei zweima-

liger Destillation erhält man bei 31/10 mm eine flüssige Fraktion und bei 42°C/ÖV weiße, zerfließende Kristalle, die äußerst hydrolyseempfindlich sind.

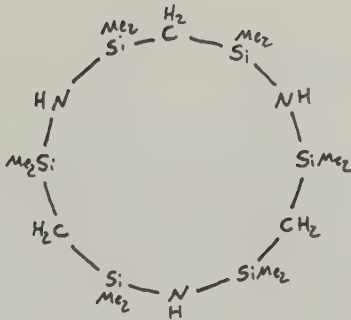
Die Produktidentifizierung wurde mittels C,H,N-Analyse, NMR, IR und Massenspektrum durchgeführt.



$^1\text{H-NMR}$: = -8,4 / -10,4 Hz, (3:1), i TMS, Benzol

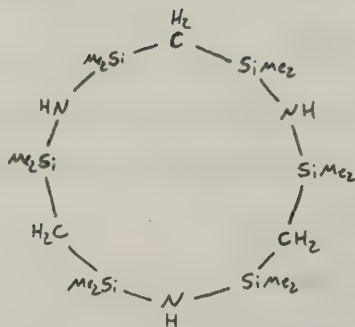
<u>Analyse:</u>	C	H	N
ber:	41,36	10,34	9,65
gef:	40,80	9,38	7,84

IR von:



<u>Wellenzahl (cm⁻¹)</u>	<u>Intensität</u>	<u>Zuordnung</u>
3320	stark	ν NH
2950	sehr stark	ν _{as} CH ₃ (Si)
1700	schwach	-
1390	stark	δ _{as} CH ₃
1350	schwach	-
1245	stark	δ _s CH ₃
1170	stark	δ CH ₃ (N)
1040	stark	CH ₂
940	stark	ν _{as} SiNSi
740	schwach	δ CH ₂

Massenspektrum von:



<u>m/e</u>	<u>Ionen</u>	<u>Intensität</u>
435	Molekül	1,0
433	M - H ₂	2,0
420	M - CH ₃	3,0
418	M - H ₂ - CH ₃	6,0
290	M - (SiMe ₂ -CH ₂ -SiMe ₂ -NH)	0,3
276	M - (SiMe ₂ -CH ₂ -SiMe ₂ -NH) + CH ₂	100,0
274	M - (SiMe ₂ -CH ₂ -SiMe ₂ -NH) + CH ₄	100,0
260	Si ₄ C ₈ H ₂₄ N ₂	9,5
258	Si ₄ C ₈ H ₂₄ N ₂ - H ₂	11,3
145	Me ₂ Si $\begin{matrix} \text{H}_2\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{matrix}$ SiMe ₂	1,0
130	Me ₂ Si ⁺ - N=SiMe ₂	18,8
100	Si ₂ C ₃ H ₈	6,5
72	Si ₂ C ₃ H ₈ - CH ₂ - CH ₂	20,2

Versuch 37: Umsetzung von $\text{Me}_3\text{SiNHSiMe}_2\text{Cl}$ mit MeNH_2 -

Vom dargestellten $\text{Me}_3\text{SiNHSiMe}_2\text{Cl}$ werden 23,3 g (= 0,128 mol = 25 ml) in einen Rundkolben gegeben. Nach einstündigem Einleiten von Methylamin zeigt sich keine Reaktion. Deshalb wird die Lösung mit einer Heizhaube vorsichtig erwärmt und nach etwa 20 Minuten fällt ein weißer Niederschlag von $\text{MeNH}_3^+\text{Cl}^-$ aus. Erst nachdem zweimal aufdestilliert wurde, kann man wenige ml einer Fraktion, die bei 67-80°C/10 mm übergeht, analysieren. Das NMR-Spektrum und die C,H,N-Analyse zeigen, daß das gewünschte Produkt $\text{Me}_3\text{SiNH-SiMe}_2\text{-NMe-SiMe}_2\text{-NHSiMe}_3$ nicht erhalten wurde. Es handelt sich offensichtlich um $\text{MeNH-SiMe}_2\text{-NHSiMe}_3$.

$^1\text{H-NMR}$: = -8,0 / -9,2 / -274 Hz, (3:2:1), 1 TMS, Benzol

<u>Analyse:</u>	C	H	N
ber:	40,90	11,36	15,90
gef:	38,69	10,33	14,96

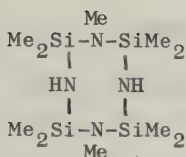
Erhitzt man bei der Destillation weiter und legt ein besseres Vakuum an, so bilden sich ab 85°C/ÖV weiße, hydrolyseempfindliche Kristalle. Die Auswertung zeigt, daß eine 8-Ringverbindung entstanden ist, das "Dekamethylcyclotetrasilazan" (Verbindung III; Lit.: 20).

$^1\text{H-NMR}$:	Lsm.	(Hz)	-SiMe ₂	(Hz)	- NMe
	Pentan	5,4		142	
	Benzol	8,3		140	
	CCl_4	3,0		138	

Analyse:

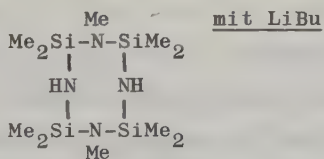
	C	H	N
$ \begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{Me}_2\text{Si}-\text{N}-\text{SiMe}_2 \\ \quad \\ \text{HN} \quad \text{NH} \\ \quad \\ \text{Me}_2\text{Si}-\text{N}-\text{SiMe}_2 \\ \\ \text{Me} \end{array} $	ber: 37,50	10,00	17,50
	gef: 37,71	10,67	17,65

IR von:

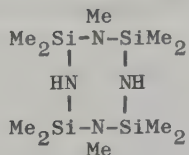


<u>Wellenzahl (cm⁻¹)</u>	<u>Intensität</u>	<u>Zuordnung</u>
3340	sehr stark	ν NH
2940	sehr stark	ν _{as} CH ₃ (Si)
2900	stark	ν _s CH ₃ (Si)
1400	schwach	δ _{as} CH ₃
1250	stark	δ _s CH ₃
1180	stark	ρ CH ₃ (N)
930	schwach	ν _{as} SiNSi
750	schwach	ρ _s CH ₃
680	stark	-
645	schwach	ν _s SiC ₂
600	stark	ν _s SiNSi

Versuch 38: Umsetzung von

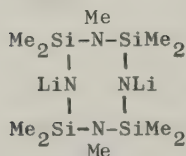


Es wird ein 250 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler aufgebaut. 8,93 g (= 28 mmol) des hergestellten

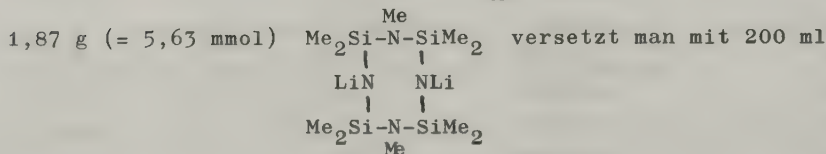
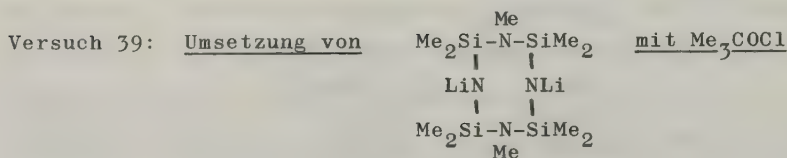


werden in Pentan gelöst. Diesem Gemisch tropft man allmählich 34,5 ml Lithiumbutyl zu und kocht 1 Stunde. Die erhaltene gelbe Lösung läßt man abkühlen und trocknet das weiße ausgefallene Salz am ÖV. Man erhält 3,95 g = 42,65%.

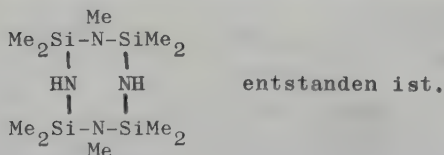
Analyse:



	C	H	N	Li
ber:	36,14	9,03	16,86	4,20
gef:	34,43	7,82	14,74	3,82



Pentan und kühlt die Lösung mit einem Aceton-Trockeneis-Gemisch auf -78°C. Dann werden langsam 0,67 ml (= 0,61 g = 5,6 mmol) Me₃COCl hinzugefügt. Nach 2 Stunden Rühren bei -78°C und langsamen Auftauen zieht man Pentan ab. Die Destillation wird durch starkes Schäumen der bräunlichen Lösung sehr erschwert. Bei 87°C/4 mm gehen wenige Tropfen über, die nicht näher untersucht wurden. Ferner bilden sich Kristalle im Kühler (300 mg); die Untersuchung dieser mittels NMR-Spektrum ergibt, daß wieder

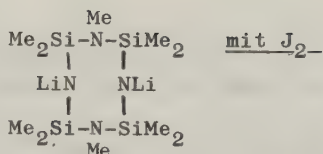


¹H-NMR: = -5,1 Hz, 1 TMS, Pentan

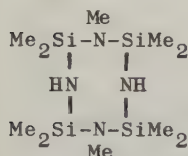
	C	H	N
Analyse:			
$ \begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{Me}_2\text{Si}-\text{N}-\text{SiMe}_2 \\ \quad \\ \text{HN} \quad \text{NH} \\ \quad \\ \text{Me}_2\text{Si}-\text{N}-\text{SiMe}_2 \\ \\ \text{Me} \end{array} $	ber:	37,50	10,00
	gef:	37,23	9,37
		17,50	17,75

Versuch 40:

Umsetzung von

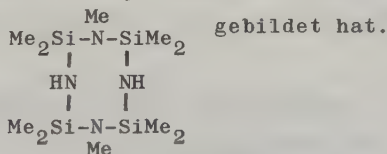


1,08 g (= 3,25 mmol) des Lithiumsalzes von



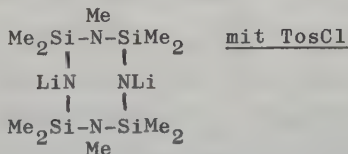
in 200 ml Ether werden versetzt mit 0,8 g

(= 6,3 mmol) Jod, gelöst in 120 ml Ether. Diese Umsetzung erfolgt bei -78°C . Dann wird noch eine Stunde gerührt. Man läßt das Reaktionsgemisch allmählich auf Zimmertemperatur auftauen und destilliert danach bei 40°C den Ether ab. Das NMR der verbleibenden Lösung, gemessen in CCl_4 , zeigt ein Signal bei $-4,2$ Hz, d.h. daß sich wieder

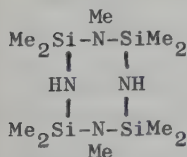


Versuch 41:

Umsetzung von

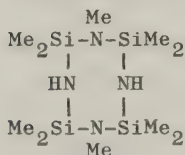


1,32 g (= 3,90 mmol) des Dilithiumsalzes von



werden in 30 ml Ether gelöst und auf -78°C gekühlt. 760 mg (= 3,98 mmol) TosCl werden ebenfalls in 10 ml Ether gelöst und

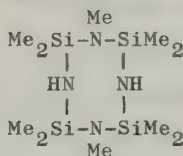
im Verlauf einer Stunde zugetropft. Man läßt das Reaktionsgemisch auftauen und nimmt von der Reaktionslösung ein NMR-Spektrum auf. Ein Signal von -5,2 Hz zeigt, daß die Verbindung



zurück erhalten wurde. Die nach der Abkondensation des Lösungsmittels verbleibenden weißen Kristalle (550 mg) wurden sublimiert und analysiert.

Analyse:

N



ber: 17,50

gef: 17,15

Versuch 42: Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NH}_2$ mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{Cl}$ im Molverhältnis 1:1

14,70 g (= 63 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NH}_2$ werden in 50 ml Ether zusammen mit 18,0 g (= 189 mmol) Triethylamin vorgelegt. Bei 0°C läßt man im Verlauf einer halben Stunde 15,90 g (= 63 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{Cl}$, gelöst in 50 ml Ether, zutropfen. Das nach 2 h aufgenommene NMR-Spektrum zeigt beide Verbindungen unverändert. Auch nachdem 12 h am Rückfluß gehalten wird, ist keine Umsetzung feststellbar. Die Mischung wird nun in ein Bombenrohr gefüllt und 5 h auf 120°C erhitzt. Es kommt jedoch zu keiner Reaktion, alle Komponenten können destillativ wiedergewonnen werden.

Versuch 43: Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{Cl}$ mit N_2H_4
im Molverhältnis 1:2

50 g (= 197 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{Cl}$ werden in 100 ml Ether gelöst und bei 0°C zu einer Mischung von 12 g (= 400 mmol) N_2H_4 im Verlauf einer halben Stunde unter Rühren zugetropft. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 24 h am Rückfluß erhitzt. Mit einer geschlossenen Apparatur, in der sich ein Faltenfilter befindet, wird das ausgefallene Hydrazinhydrochlorid abgetrennt. Bei Normaldruck destilliert man den Ether ab. Die Destillation des Rückstands im Hochvakuum ergibt 2 Fraktionen, bei $57-65^\circ\text{C}$ und bei $127-128^\circ\text{C}$.

Die höhersiedende Fraktion (= 22,0 g) zeigt im NMR in Benzol 2 Signale bei -17,7 Hz und -20,7 Hz im Flächenverhältnis 3:1. Wie die Analyse ergibt, wird Hydrazin zweifach substituiert.

Analyse:

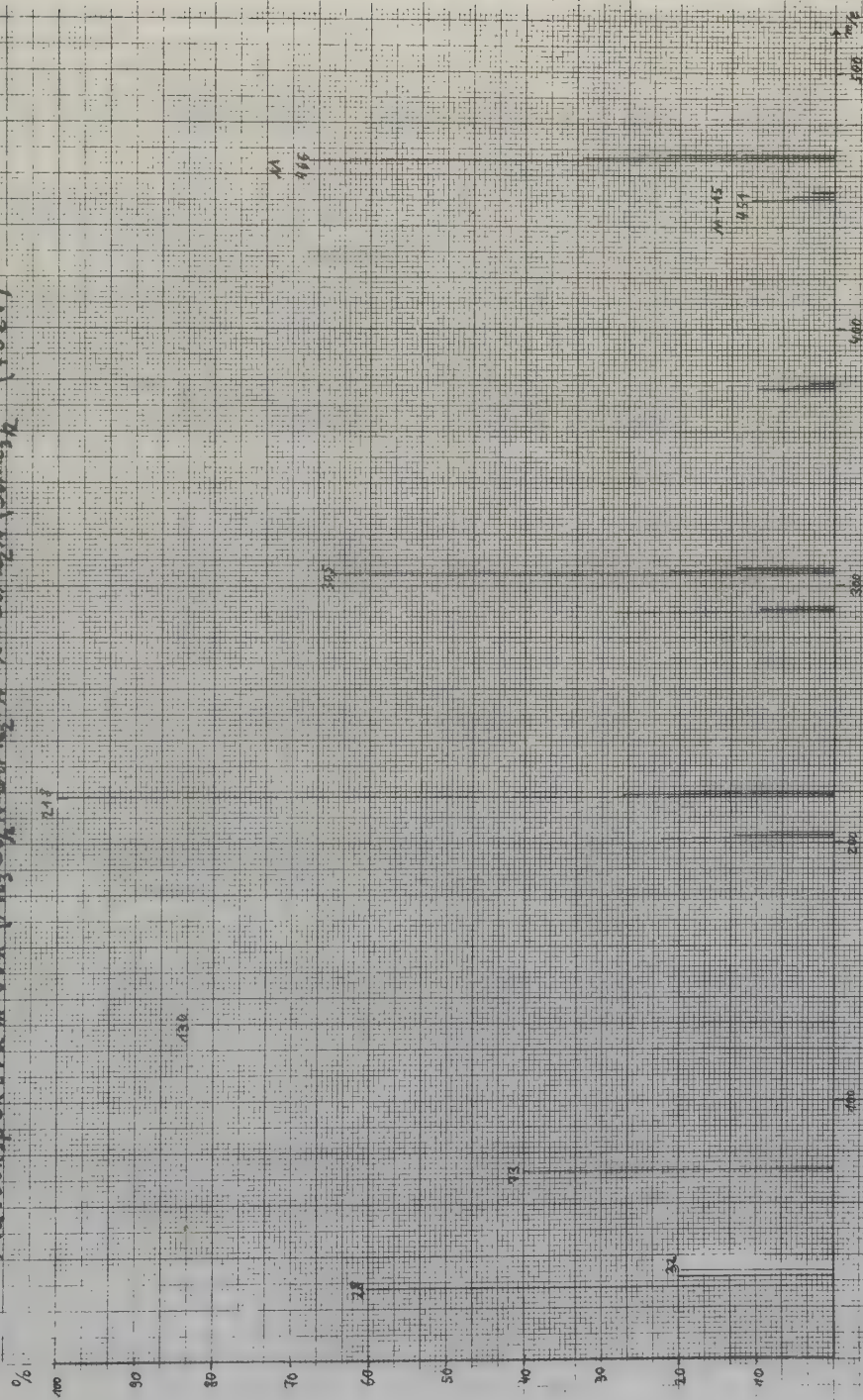
Verbindung		C	H	N
$[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2]_2\text{N}_2\text{H}_2$	ber:	41,14	10,79	12,06
MG = 467,15	gef:	41,19	10,49	12,22
		40,93	10,74	11,38

Die Fraktion bei $57-65^\circ\text{C}$ zeigt im NMR-Spektrum in Benzol als Lösungsmittel außer etwas $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2]_2\text{N}_2\text{H}_2$ noch 2 Signale bei -14,4 Hz/-15,1 Hz im Verhältnis 1:3, die $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{-}\overset{\text{H}}{\text{N}}\text{-NH}_2$ zugeordnet werden. Beim nochmaligen Destillieren lassen sich nur wenige ml unreines $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{-}\overset{\text{H}}{\text{N}}\text{-NH}_2$ bei $58^\circ\text{C}/\text{HV}$ gewinnen; der verbliebene Rückstand destilliert bei 128°C im Hochvakuum und wird als $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2]_2\text{N}_2\text{H}_2$ erkannt.

MS von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{-}\overset{\text{H}}{\text{N}}\text{-}\overset{\text{H}}{\text{N}}\text{-Me}_2\text{SiN}(\text{SiMe}_3)_2$ (70 eV) Ausschnitt

m/e	Ion	Intensität %
466	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{-}\overset{\text{H}}{\text{N}}\text{-}\overset{\text{H}}{\text{N}}\text{-Me}_2\text{SiN}(\text{SiMe}_3)_2$	68,0
451	M - 15	9,5
377	$\text{Me}_3\text{Si-N}^+\text{-SiMe=N-N-SiMe}_2\text{-N}(\text{SiMe}_3)_2$	9,5
305	M - $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$	64,1
218	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2^+$	100,0
202	$(\text{NSi}_3\text{Me}_7\text{-H})^+$	22,8
130	$\text{Me}_2\text{Si}^+\text{-N=SiMe}_2$ $\text{MeSi}^+=\text{N-SiMe}_3$	81,8
73	Me_3Si^+	40,0
32	N_2H_4^+	20,1

Massenspektrum von $(Me_3Si)_2N-SiMe_2-N-N-SiMe_2-N(SiMe_3)_2$ (70 eV)



Versuch 44: Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{Cl}$ mit N_2H_4 -
im Molverhältnis 1:5

20,64 g (= 645 mmol) N_2H_4 werden mit 100 ml Ether gemischt und auf 0°C gekühlt. Im Verlauf von 2 Stunden tropft man unter kräftigem Rühren 32,45 g (= 128,5 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{Cl}$ gelöst in 100 ml Ether zu. Das entstandene Hydrazinhydrochlorid löst sich im überschüssigem Hydrazin auf. Durch Trennung der 2 Phasen im Scheidetrichter (die untere Phase enthält das $\text{N}_2\text{H}_4/\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ -Gemisch) erhält man eine etherische Lösung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NH-NH}_2$. Bei 0°C wird am Hochvakuum der Ether abgezogen und man erhält ein analysenreines Produkt.

Ausbeute: 30,80 g = 96% d.Th.

Analyse:

Verbindung	C	H	N
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{N}_2\text{H}_3$	ber: 38,50	10,90	16,83
MG = 249,60	gef: 37,97	10,91	17,12

NMR-Lagen	Verschiebung	Flächenverhältnis	Lösungsmittel
	-14,6/15,2	1:3	Benzol
	-12,3/13,4	1:3	Ether

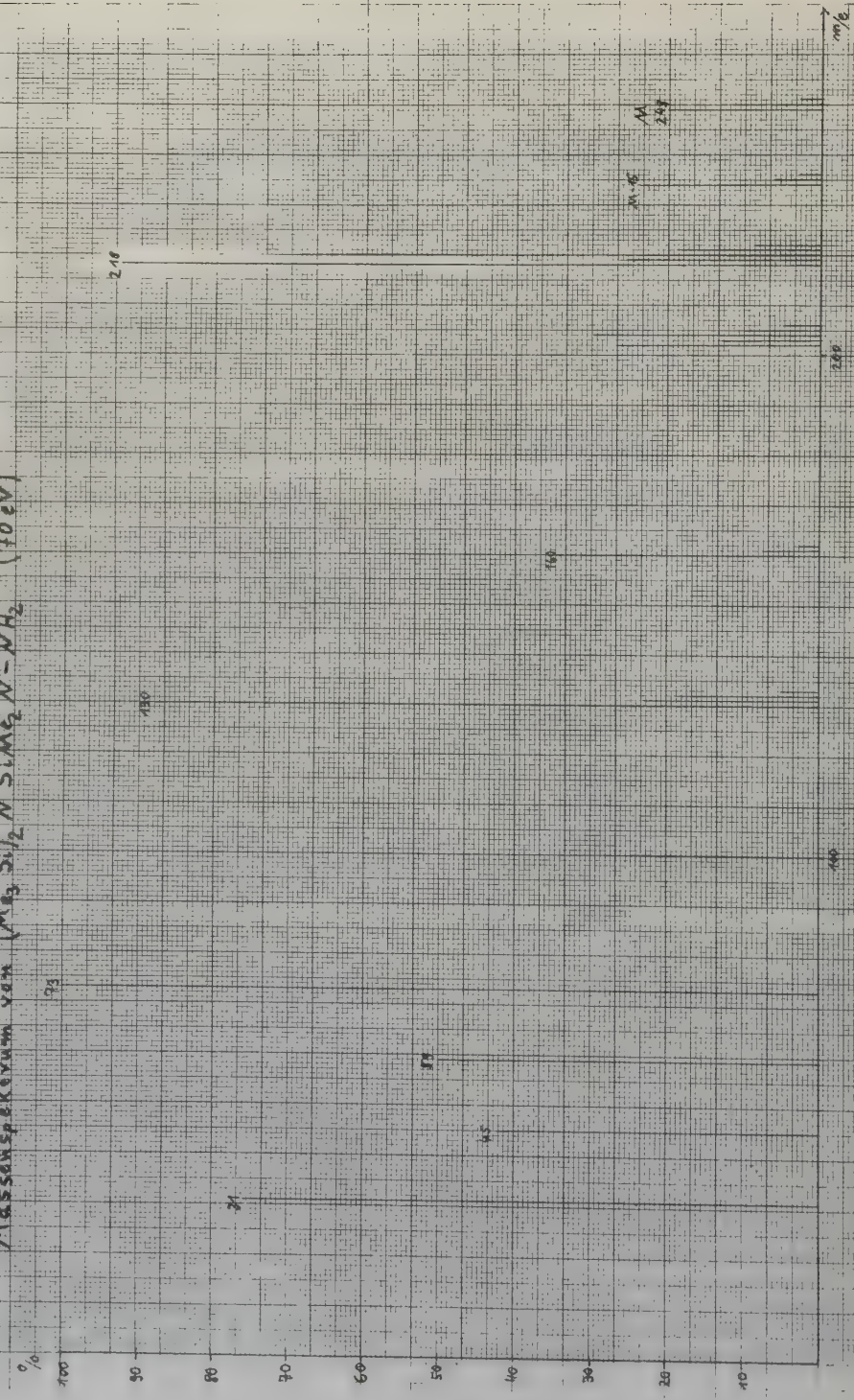
Die Verbindung mit dem Schmelzpunkt -11°C läßt sich nicht unzersetzt destillieren. Bei jeder Destillation ($\text{Sp}=64-66^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr) disproportionieren ungefähr 10% der Verbindung zu $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2]_2\text{N}_2\text{H}_2$ und zu N_2H_4 .

Beim Erhitzen auf 180°C über 5 h disproportionieren 65% des eingesetzten $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{N}_2\text{H}_3$ zu $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2]\text{N}_2\text{H}_2$ und N_2H_4 .

MS von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{-N}^{\text{H}}\text{-NH}_2$ (70 eV) Ausschnitt

m/e	Ion	Intensität %
249	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{-N-NH}_2$	20,0
234	$\begin{matrix} \text{Me}_2\text{Si}^+ \\ \text{Me}_3\text{Si} \end{matrix} \text{N-SiMe}_2\text{-N}^{\text{H}}\text{-NH}_2$	23,7
218	$\begin{matrix} \text{Me}_3\text{Si} \\ \text{Me}_3\text{Si} \end{matrix} \text{N-SiMe}_2^+$	92,4
202	$(\text{NSi}_3\text{Me}_7\text{-H})^+$	27,5
160	$\begin{matrix} \text{Me}_3\text{Si-N-SiMe}_2=\text{NH} \\ \text{Me}_3\text{Si-N=SiMe}_2^+-\text{NH} \end{matrix}$	34,3
130	$\begin{matrix} \text{Me}_2\text{Si}^+-\text{N=SiMe}_2 \\ \text{MeSi=N-SiMe}_3 \end{matrix}$	87,8
100	MeSi-N=SiMe^+	24,4
73	Me_3Si^+	100,0
59	Me_2SiH^+	48,9
45	MeSiH_2^+	42,0
31	N_2H_3^+	75,5

Massenspektrum von $(Mg_3Si)_2N^H SiMg_2N-NH_2$ (70 eV)



Versuch 45: Umsetzung von $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2]_2\text{N}_2\text{H}_2$
mit Lithiumbutyl

3,101 g (= 6,65 mmol) $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2]_2\text{N}_2\text{H}_2$ (I) werden in 40 ml Pentan gelöst und auf 0°C abgekühlt. Zu dieser Lösung tropft man im Verlauf einer halben Stunde 6,65 mmol Lithiumbutyl, gelöst in 10 ml Hexan. Nach einer Nachrührzeit von 2 Stunden wird eine NMR-Probe entnommen. Die Signale von I sind verschwunden, dafür zeigen sich 3 neue Signale bei -5,8 Hz, -13,9 Hz und -15,5 Hz im Verhältnis 3:3:2. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird das entstandene zähe Öl der Destillation am Hochvakuum unterworfen. Bei 100-104°C/10⁻³Torr erhält man 2,0 g (= 65% d.Th.) einer farblosen, zähen Flüssigkeit. Als Rückstand verbleibt ein braunes Harz, das verworfen wird. Das NMR-Spektrum zeigt die beschriebenen Signale im gleichen Verhältnis wie oben. Nach den Analysen, dem Massenspektrum und dem NMR-Spektrum handelt es sich um:

Analyse:

Verbindung	C	H	N
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{Me}_3\text{Si} \quad \text{SiMe}_3 \\ \quad \quad \\ \text{Me}_3\text{Si}-\text{N}-\text{SiMe}_2-\text{N} - \text{N}-\text{SiMe}_2-\text{N}-\text{SiMe}_3 \end{array}$	ber: 41,14 gef: 41,44	10,79 10,53	12,06 12,43

$$\begin{array}{ccccccc} & & \text{H} & & \text{Me}_3\text{Si} & & \text{SiMe}_3 & & \text{H} \\ & & | & & | & & | & & \\ \text{Massenspektrum von } & (\text{Me}_3\text{Si}) & -\text{N}-\text{SiMe}_2 & -\text{N}-\text{N}-\text{SiMe}_2 & -\text{N}-\text{SiMe}_3 & & (70 \text{ eV}) \end{array}$$

Ausschnitt

m/2	Ion	Intensität %
466	$\begin{array}{ccccccc} & & \text{H} & & \text{Me}_3\text{Si} & & \text{SiMe}_3 & & \text{H} \\ & & & & & & & & \\ (\text{Me}_3\text{Si}) & -\text{N}-\text{SiMe}_2 & -\text{N} & -\text{N} & -\text{SiMe}_2 & -\text{N}-\text{SiMe}_3 \end{array}$	42,0
451	M - 15	13,7
377	$\begin{array}{ccccccc} & & & & \text{SiMe}_3 & & \text{H} \\ & & & & & & \\ \text{Me}_3\text{Si} & -\text{N}-\text{Si} & =\text{N}-\text{N}-\text{SiMe}_2 & -\text{N}-\text{SiMe}_3 \\ & & \text{Me} & & & & \end{array}$	43,4
362	$(\text{N}_4\text{Si}_5\text{Me}_{11})^+$	54,6
305	$(\text{M} - (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH})^+$	92,5
218	$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \\ \diagdown \\ \text{Me}_3\text{Si} \end{array} \text{N}-\text{SiMe}_2^+$	30,4
202	$(\text{NSi}_3\text{Me}_7-\text{H})^+$	15,7
146	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{Me}_3\text{Si}-\text{N}-\text{SiMe}_2^+ \end{array}$	100,0
130	$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Si}-\text{N}=\text{SiMe}_2 \\ \text{MeSi}=\text{N}-\text{SiMe}_3^+ \end{array}$	80,7
73	Me_3Si^+	49,0
32	N_2H_4^+	48,2

Versuch 46: Umsetzung von $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2]_2\text{N}_2\text{H}_2$ mit
Azodicarbonester im Molverhältnis 1:1

4,70 g (= 10,08 mmol) $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2]_2\text{N}_2\text{H}_2$ werden in 10 ml Ether gelöst und auf -78°C gekühlt und in einem Gabelstück mit 1,58 ml (= 10,08 mmol) Azodicarbonester zur Reaktion gebracht, wobei eine mäßige Stickstoffentwicklung zu beobachten ist ($4,75 \text{ mmol N}_2 = 47\% \text{ d.Th.}$). Gleichzeitig fällt ein weißer Niederschlag aus, der abfiltriert wird. Die farblosen Kristalle erweisen sich als Hydrazodicarbonester.

Analyse:

Verbindung	C	H	N
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{N}-\overset{\overset{\text{H}}{\parallel}}{\text{N}}-\overset{\overset{\text{H}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{OC}_2\text{H}_5$	ber: 40,90	6,89	15,90
MG = 176,178	gef: 40,43	6,67	15,23

Aus dem Filtrat kristallisieren in der Kälte schöne farblose Kristalle aus (2,0 g). Im NMR-Spektrum in Pentan erkennt man 2 Signale im Flächenverhältnis 3:1 bei $-13,4 \text{ Hz}$ und $-15,0 \text{ Hz}$ sowie das Triplett und Quartett der Äthylgruppe.

Analyse:

Verbindung

$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}_2\text{SiO} \begin{array}{c} \text{EtO} \\ \diagup \end{array} \text{C}=\text{N}=\text{N}=\text{C} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{OEt} \end{array} \text{OSiMe}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$			
MG = 611,27			
	C	H	N
ber:	43,22	9,56	9,17
gef:	41,32	8,81	8,85

Versuch 47: Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NH}_2$ mit $\text{CH}_3\text{-NH-NH}_2$ im Molverhältnis 1:1

a) 12,62 g (= 54 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NH}_2$ werden in 50 ml Äther gelöst und unter Rühren zu einer auf -78°C gekühlten Mischung von 8,83 ml (= 54 mmol) $\text{CH}_3\text{NH-NH}_2$ in 20 ml Ether getropft. Man läßt die Reaktionsmischung auftauen und destilliert dann bei Normaldruck Ether und das nicht umgesetzte $\text{CH}_3\text{-NH-NH}_2$ ab. Bei $81^\circ\text{C}/10$ Torr erhält man die Ausgangssubstanz $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NH}_2$ quantitativ zurück.

b) Das zurückgewonnene $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NH}_2$ (10,8 g = 46 mmol) wird in 50 ml Ether gelöst, nochmals mit der aliquoten Menge $\text{CH}_3\text{-NH-NH}_2$ versetzt und 24 h am Rückfluß gehalten. Die NMR-Probe der Reaktionsmischung zeigt nur 2 Signale im Verhältnis 3:1 bei $-4,2$ Hz und $-4,9$ Hz. Beim Aufdestillieren erhält man nach den Vorläufen Ether und $\text{CH}_3\text{-NH-NH}_2$ bei $74^\circ\text{C}/9$ Torr 11 ml einer farblosen Flüssigkeit, die anhand der NMR-Lagen und der Analysen unschwer als $\text{Me}_3\text{Si}-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\text{SiMe}_2-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\text{SiMe}_3$ erkannt wird.

Analyse:

Verbindung	C	H	N
$\text{Me}_3\text{Si}-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\text{SiMe}_2-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\text{SiMe}_3$	ber: 40,96	11,17	11,94
MG = 234,57	gef: 41,42	11,12	11,70

$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NH}_2$ hat sich unter Einfluß des basischen Methylhydrazins schon bei der Temperatur des siedenden Ethers (36°C) quantitativ in $\text{Me}_3\text{Si}-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\text{SiMe}_2-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\text{SiMe}_3$ umgelagert. Eine quantitative Umlagerung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SiMe}_2\text{NH}_2$ in $\text{Me}_3\text{Si}-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\text{SiMe}_2-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\text{SiMe}_3$ ist sonst nur durch 5-6 stdg. Erhitzen auf 200°C zu erreichen.

Versuch 48: Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{Cl}$ mit $\text{CH}_3\text{N}^{\text{H}}\text{NH}_2$ im Molverhältnis 1:2

7,74 g (= 30,5 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{Cl}$ werden in 20 ml Ether gelöst und zu 2,81 g (= 61 mmol) $\text{CH}_3\text{NH-NH}_2$ (ebenfalls in 20 ml Ether gelöst) unter starkem Rühren getropft. Nach Beendigung der exothermen Reaktion wird die Reaktionsmischung noch 4 h am Rückfluß gehalten. Nach dem Erkalten filtriert man vom ausgefallenen $\text{CH}_3\text{NH-NH}_2\text{Cl}$ ab (2,47 g = 98,5%). Bei Normaldruck wird über eine 10 cm Vigreux-Kolonne fraktioniert destilliert. Nach dem Ether und einer kleinen Zwischenfraktion bei 90-92°C/5 Torr erhält man bei 93-94°C/5 Torr 6,9 g (= 86% d.Th.) einer farblosen, stark lichtbrechenden Flüssigkeit, die als $\text{CH}_3\text{N}^{\text{H}}\text{N}^{\text{H}}\text{SiMe}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ identifiziert wird.

Analyse:

Verbindung	C	H	N
$\text{CH}_3\text{N}^{\text{H}}\text{N}^{\text{H}}\text{SiMe}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$	ber: 41,00	11,09	15,94
MG = 263,625	gef: 41,74	10,64	15,65

NMR-Lagen	SiMe_3	SiMe_2	CH_3	Flächenverh.	Lsm.
	-17,0 Hz	-18,7 Hz	-137 Hz	6:2:1	Benzol
	-12,7 Hz	-11,5 Hz	-150 Hz	6:2:1	Ether

Versuch 49: Umsetzung von $\text{CH}_3\text{N}^{\text{H}}\text{N}^{\text{H}}\text{SiMe}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ mit Azodicarbonester im Molverhältnis 1:1

2,69 g (= 10,2 mmol) $\text{CH}_3\text{N}^{\text{H}}\text{N}^{\text{H}}\text{SiMe}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ werden in 25 ml Ether gelöst und auf -60°C gekühlt. 1,74 g (= 10,2 mmol) Azodicarbonester werden im Verlauf einer Stunde unter Rühren zu-

getropft. Nach 30 Minuten fällt ein weißer Niederschlag aus und die darüberstehende Lösung färbt sich tiefrot. Nach beendeter Reaktion läßt man auftauen und filtriert vom ausgefallenen Hydrazodicarbonester ($1,6 \text{ g} = 91\%$) ab. Vom Filtrat wird unter starkem Schäumen der Ether abgezogen und der Rückstand der fraktionierten Destillation unterworfen. Bei $85-91^{\circ}\text{C}/10 \text{ Torr}$ erhält man eine kleine rosagefärbte Fraktion, die verworfen wird. Die rote Hauptfraktion siedet bei $92-93^{\circ}\text{C}/10 \text{ Torr}$.

Ausbeute: $1,4 \text{ g} = 52\%$

Analyse:

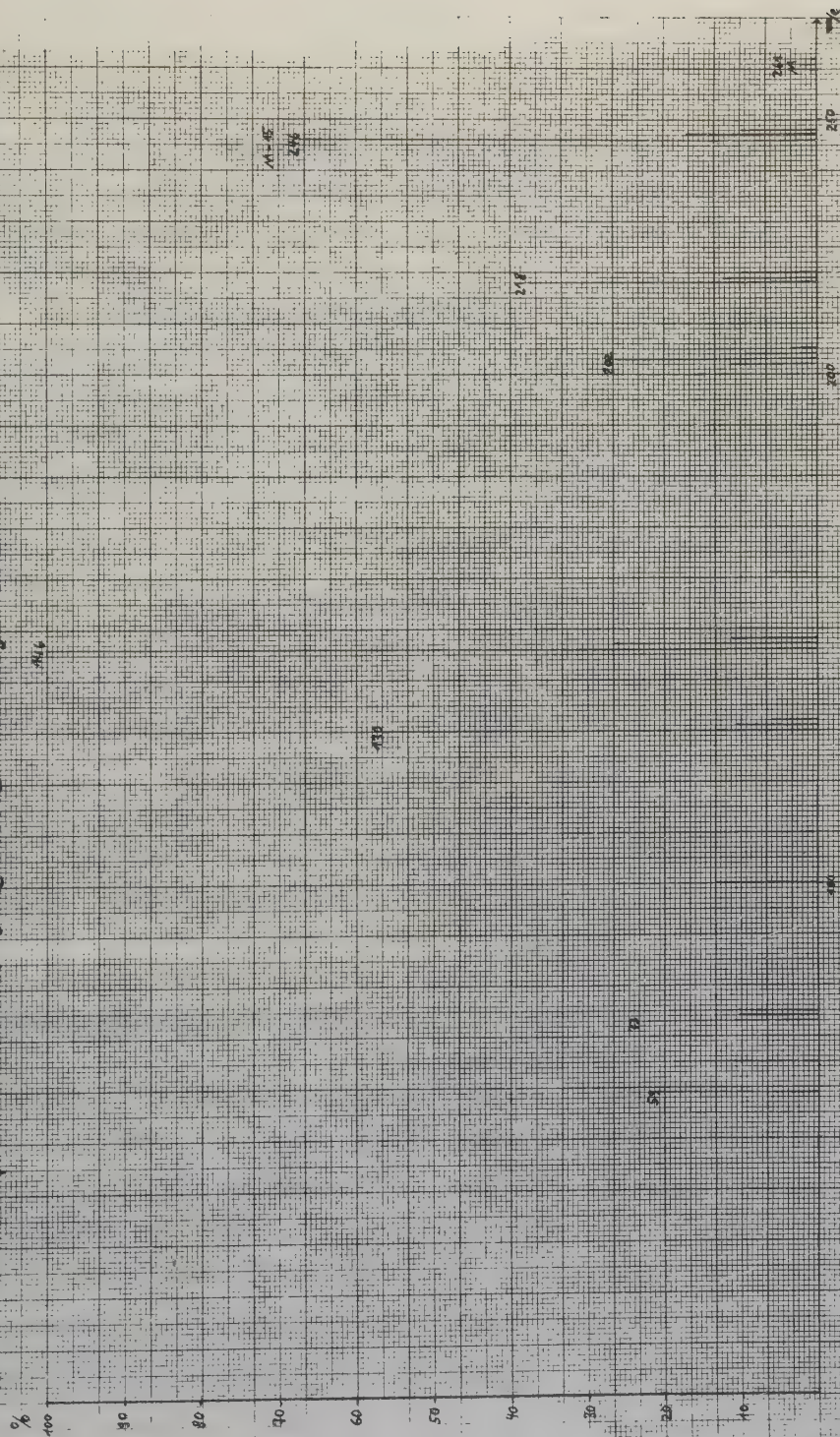
Verbindung		C	H	N
$\text{CH}_3\text{-N=SiMe}_2\text{-N(SiMe}_3)_2$	ber:	41,32	10,40	16,06
MG = 261,61	gef:	41,25	10,26	15,87

NMR-Lagen in Hz	-SiMe ₃	-SiMe ₂	-CH ₃	Flächenverh.	Lsm.
	-12,1 Hz	-10,6 Hz	-239 Hz	6:2:1	Pentan
	-15,0 Hz	-17,3 Hz	-238 Hz	6:2:1	Benzol

MS von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{-N=N-CH}_3$ (70 eV) Ausschnitt

<u>m/e</u>	<u>Ion</u>	<u>Intensität %</u>
261	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{-N=N-CH}_3$	2,05
246	M - 15	66,6
218	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2^+$	37,2
202	$(\text{NSi}_3\text{Me}_7\text{-H})^+$	11,0
161	$\text{Me}_3\overset{\text{H}}{\text{SiN-SiMe}_3}$	6,6
146	$\text{Me}_3\overset{\text{H}}{\text{Si-N-SiMe}_2^+}$	100,0
130	$\text{Me}_2\overset{+}{\text{Si-N=SiMe}_2}$	55,8
100	$\text{Me}\overset{+}{\text{Si}}\text{-N=SiMe}_2$	13,3
73	Me_3Si^+	23,0
59	$\text{Me}_2\overset{+}{\text{SiH}}$	20,5

Massenspektrum von $(Mg_5Si_2N_8Mg_2N_4Mg_2N_4 - CH_3)$ (30 eV)



Versuch 50: Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NCl}_2$ -
mit Lithiumbutyl im Molverhältnis 1:1

Zu 0,858 g (= 2,80 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NCl}_2$ in 25 ml Pentan gelöst läßt man bei -78°C 2,80 mmol Lithiumbutyl tropfen. Dabei entfärbt sich die gelbe Lösung. Nach einer Stunde wird mit der Töplerapparatur der entstandene Stickstoff bestimmt: 0,72 mmol (= 25,8% d.Th.). Die Lösung wird auf Raumtemperatur gebracht. Die nochmalige Töplerbestimmung ergibt 0 mmol N_2 . Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt 2 Signale bei -16,4 Hz und -32,3 Hz, d.h. es ist $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{Cl}$ entstanden.

Versuch 51: Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NHCl}$ mit
Kalium-tert.Butoxilat

20 mmol Kalium-tert.Butoxilat in 20 ml Ether aufgeschlemmt, werden bei -78°C vorgelegt. Im Verlauf einer Stunde tropft man 920 mg (= 3,4 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NHCl}$ gelöst in 5 ml Ether zu. Unter Rühren läßt man das Gemisch langsam auftauen. Das NMR-Spektrum der überstehenden Lösung zeigt, daß ausschließlich $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{Cl}$ und $\text{Me}_3\text{Si}-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\text{SiMe}_2-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\text{SiMe}_3$ im Mengenverhältnis 1:3 entsteht.

Versuch 52: Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NHCl}$ mit Lithiumbutyl
im Molverhältnis 1:1

0,91 g (= 3,4 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NHCl}$ werden in 20 ml Pentan bei -78°C 2,1 ml (= 3,4 mmol) Lithiumbutyl im Verlauf einer Stunde zugetropft. Nach 3 h Reaktionszeit bei -78°C läßt man langsam auftauen. Das NMR-Spektrum zeigt eine Vielzahl von Signalen, die nicht gedeutet werden können. Eine Destillation führt zu einer Fraktion von $50-70^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr, die im NMR-Spek-

trum noch 8 Signale aufweist und nicht untersucht wurde. Auch ein Kristallisationsversuch aus einem Ether/Pentan-Gemisch brachte keinen Erfolg.

Versuch 53: Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NHCl}$ mit NaN_3

0,547 g (= 2,03 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NHCl}$ in 10 ml Methylenchlorid gelöst werden bei Zimmertemperatur mit Natriumazid (10 facher Überschuß) gerührt. Nach 72 h liegt das silylierte Monochloramin noch unverändert vor, wie das NMR-Spektrum zeigt.

Versuch 54: Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NHCl}$ mit Magnesium

1,42 g (= 5,3 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NHCl}$ werden in 25 ml Ether gelöst, auf 0°C gekühlt und in einem Gabelstück mit überschüssigem Magnesium vereinigt. Nach 8 stündigem Rühren wird ein NMR-Spektrum aufgenommen; $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NHCl}$ liegt unverändert vor. Auch nach einer Reaktionszeit von 24 h bei Zimmertemperatur ist kein Umsatz feststellbar. Das Reaktionsgemisch wird nun 24 h im Bombenrohr auf 120°C erhitzt. Das NMR-Spektrum des trüben Filtrats zeigt 2 Signale bei -16,5 Hz und -33,5 Hz im Verhältnis 3:1, die als Signale von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{Cl}$ identifiziert werden. Außerdem findet man noch ein Signal bei -12,1 Hz, vermutlich $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$.

Versuch 55: Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NHCl}$ mit Ammoniak

1,4 g (= 5,2 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{NHCl}$ werden in Benzol gelöst. Durch die auf 8-10°C gekühlte Lösung leitet man 30 min. lang Ammoniak ein. Nach dieser Zeit liegt das eingesetzte $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SiMe}_2\text{NHCl}$ unverändert vor, wie das NMR-Spektrum zeigt.

Versuche 56-59: Umsetzung von Monohalogensilylaminen mit
Bis(-trimethylsilyl)-diimin

In einem Gabelstück werden die getrennten Reaktionspartner mit flüssigem Stickstoff eingefroren und evakuiert. Man läßt auf -78°C auftauen und vereinigt beide. Der dabei entwickelte Stickstoff wird mit der Töplerapparatur bestimmt. Bei Zimmertemperatur entnimmt man eine Probe für ein ^1H -NMR-Spektrum. Die Aufarbeitung erfolgt dann durch Destillation und Bestimmung der einzelnen Produkte anhand der Siedepunkte, ^1H -NMR-Spektren sowie Analysen.

Tabelle : Umsetzungen mit Bis(-trimethylsilyl)-diimin bei -78°C

Versuch	Reaktand	Molverhältnis	Lösungsmittel	Entstandener Stickstoff	Reaktionsprodukte
56	Me_3SiNHCl	1 : 1	Et_2O	50,0%	
57	Me_3SiNHCl	1 : 1	Pentan	63,5%	$\text{Me}_3\text{SiCl}, (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}, \text{N}(\text{SiMe}_3)_3$ $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}-\text{SiMe}_3,$ $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$
58	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NCl}$	1 : 1	CH_2Cl_2	64,3%	
59	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NCl} + \text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$	1 : 1 : 1	Pentan	30,5%	$\text{NaCl}, (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}, \text{N}(\text{SiMe}_3)_3$ $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$
60	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Me}_2\text{Si}-\text{N}-\text{SiMe}_2 \\ \quad \\ \text{HN} \quad \text{NH} \\ \quad \\ \text{Me}_2\text{Si}-\text{N}-\text{SiMe}_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	1 : 1	CH_2Cl_2	51,0%	$\text{DiClOMCTS}, \text{Me}_3\text{SiCl}$ OMCTS $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}-\text{SiMe}_3$
	- " -	1 : 2	Et_2O	9,0%	$\text{OMCTS}, \text{Me}_3\text{SiCl}, \text{N}(\text{SiMe}_3)_3$ $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$

Versuch 60: Umsetzung von 1,5 N,N'-Dichlorooctamethylcyclotetrasilazan mit Bis(trimethylsilyl)-diimin (BSD) im Molverhältnis 1:1

1,90 g (= 5,25 mmol) 1,5 N,N'-Dichlorooctamethylcyclotetrasilazan in 20 ml Methylenchlorid gelöst vereinigt man bei -78°C mit 5,25 mmol BSD gelöst in 15 ml Methylenchlorid. Die Lösung färbt sich grün und starkes Schäumen deutet auf Stickstoffentwicklung hin. Mit der Töplerapparatur lassen sich 2,68 mmol N_2 (= 51% d.Th.) an N_2 bestimmen. Im NMR-Spektrum erkennt man neben 1,5 N,N'-Dichlorooctamethylcyclotetrasilazan noch Octamethylcyclotetrasilazan, Trimethylchlorsilan sowie Thermolyseprodukte von BSD. Beim Abziehen des Lösungsmittels fällt ein farbloser Niederschlag aus, der im Fiffi destilliert wird. Bei $85-88^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr erhält man farblose Kristalle (820 mg), die als Ausgangssubstanz erkannt werden.

Analyse:

Verbindung		N	Cl
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Me}_2\text{Si}-\text{N}-\text{SiMe}_2 \\ \quad \\ \text{HN} \quad \text{NH} \\ \quad \\ \text{Me}_2\text{Si}-\text{N}-\text{SiMe}_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	ber:	15,49	19,61
	gef:	15,60	19,05

Versuch 61: Umsetzung von Bis(-trimethylsilyl)-diimin mit N-Jodhexamethyldisilazan im Molverhältnis 1:1

Die Umsetzung erfolgt bei -78°C in verschiedenen Lösungsmitteln (Tabelle Nr.). Beide Komponenten werden über ein Gabelstück vereinigt. Dabei nimmt die Lösung eine intensive Farbe an und es entsteht N_2 . Das Tieftemperatur- ^1H -NMR-Spektrum in Pentan zeigt zwei Signale im Verhältnis 1:1, die ihre Lage mit zuneh-

mender Temperatur ändern:

Temperatur °C	Hz	Hz
-61	-10,0	-21,8
-50	-10,0	-20,0
-39	-10,3	-18,9
-20	-10,5	-16,7
-12	-10,9	-16,5
- 2	-11,2	-15,5

($\text{Me}_3\text{Si-N=N-SiMe}_3$ -12.0 Hz, (Me_3Si)₂ NJ -11.2 Hz)

Gleichzeitig wächst ein neues Signal bei -11,9 Hz heran. Das ¹H-NMR-Spektrum bei Zimmertemperatur zeigt nun zwei Signale bei -12,5 Hz und -41,2 Hz (Me_3SiJ). Im Tetrachlorkohlenstoff spaltet das Signal bei -12,5 Hz in Pentan in zwei Signale auf: -10,3 Hz und -10,9 Hz. Dabei handelt es sich, wie ein Vergleich zeigt, um Tetrakis(-trimethylsilyl)-hydrazin sowie in untergeordneter Menge um Tris(-trimethylsilyl)-amin. Nach dem Abkondensieren der flüchtigen Anteile am Hochvakuum läßt sich der Rückstand bei 40-45°C/10⁻¹ Torr sublimieren.

Analyse:

Verbindung	N
------------	---

(Me_3Si) ₂ N-N(SiMe_3) ₂	ber: 8,75
	gef: 8,63, 8,89

Versuch 62: Umsetzung von Mesitylsulfonyl-O-hydroxylamin mit Hydrazin im Molverhältnis 1:1

1,38 g (= 6,42 mmol) Mesitylsulfonyl-O-hydroxylamin werden in 50 ml Methylenchlorid gelöst und auf 0°C abgekühlt. Unter Rühren tropft man 0,206 g (= 6,42 mmol) wasserfreies Hydrazin gelöst in 20 ml Methylenchlorid zu. Dabei fällt ein farbloser

Niederschlag aus und man beobachtet eine leichte Gasentwicklung. In der Töplerapparatur werden 1,22 mmol (= 19,0%, d.Th.) gemessen. Der Niederschlag wird in einer Kühlfritte abfiltriert und analysiert. Es hat sich Hydrazin-mesitylsulfonat gebildet. Ausbeute: 1,31 g = 88% d.Th.

Analyse:

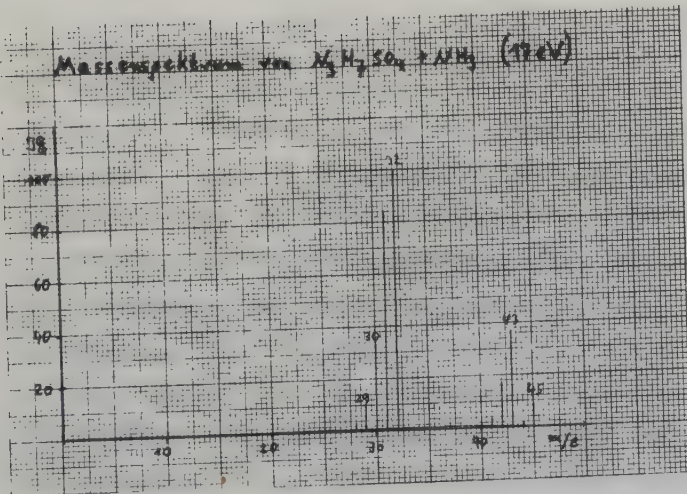
Verbindung	C	H	N
$N_2H_5^+ C_9H_{11}SO_3^-$	ber: 46,53	6,94	12,06
	gef: 46,01	6,55	12,07
			12,12

Versuch 63: Umsetzung von Triazaniumsulfat mit Ammoniak

510 mg (= 3,5 mmol) Triazaniumsulfat werden in einer Falle vorgelegt und auf $-78^\circ C$ gekühlt. Aus einem Vorratskolben werden 160 ml = 7 mmol gasförmiges, über Natrium getrocknetes Ammoniak aufkondensiert. Nach 12 Stunden Reaktionszeit wird die auf $-60^\circ C$ gekühlte Falle an den Direkteinlaß des Massenspektrometers angeschlossen. Das 17 eV-Spektrum zeigt die Massenpeaks bei $m/e = 45$ (N_3H_3), 43 (N_3H) sowie 32 (N_2H_2) und das charakteristische Diimin-Muster mit den Peaks 30, 29, 28 (s.Tabelle). Eine Masse bei $m/e = 47$ (N_3H_5) tritt nicht auf. Bei einem weiteren Versuch wird ein Kolben mit 1,2 mmol reinem, trockenem Triazaniumsulfat bei $-78^\circ C$ an das Massenspektrometer angeschlossen. Man läßt das Kühlbad langsam auftauen und erkennt ab $-64^\circ C$ die Massenpeaks von Diimin im Spektrum. Der Zerfall des Triazansulfats unter Abspaltung von Diimin läßt sich über Stunden am Massenspektrometer verfolgen.

Massenspektrum der Umsetzung $N_3H_7SO_4$ mit NH_3 (17 eV)

m/e	Ion	Intensität %
45	$(N_3H_3)^+$	8,2
44	$(N_3H_2)^+$	1,7
43	$(N_3H)^+$	37,5
42	$(N_3)^+$	17,6
32	$(N_2H_4)^+$	100,0
31	$(N_2H_3)^+$	84,1
30	$(N_2H_2)^+$	33,6
29	$(N_2H)^+$	10,3
28	N_2^+	3,1



Versuch 64: Umsetzung von Triazaniumsulfat mit Fumarsäure-
dimethylester in Gegenwart einer Base

1,62 g (= 11,15 mmol) Triazaniumsulfat werden in 30 ml Methanol aufgeschlämmt. Dazu gibt man 540 mg (= 3,75 mmol) Fumarsäuredimethylester in 25 ml Methanol gelöst und kühlt die Mischung auf -78°C . Im Verlauf einer Stunde tropft man 1,20 g (= 22,3 mmol) CH_3ONa gelöst in 25 ml CH_3OH zu. Nach weiteren 2 Stunden wird eine NMR-Probe entnommen. Das Spektrum davon zeigt das völlige Verschwinden des Fumaresters, stattdessen erkennt man die Signale des Malonsäuredimethylesters.

Ein analoger Ansatz mit Cyclopenten führt quantitativ zu Cyclopentan.

^1H -NMR-Spektrum in Pentan

Fumarsäuredimethylester :	$\begin{array}{c} \text{H} \\ - \text{C} = \end{array}$	$-\text{OCH}_3$
	-408 Hz	-222 Hz

Malonsäuredimethylester :	$-\text{CH}_2-$	$-\text{OCH}_3$
	-151 Hz	-215 Hz

Versuch 65: Umsetzung von Triazaniumsulfat mit
Azodicarbonsäure-diethylester

1,09 g (= 7,5 mmol) Triazaniumsulfat werden in 25 ml Methanol aufgeschlämmt und auf -78°C gekühlt. Im Verlauf einer Stunde tropft man 1,32 ml (= 7,5 mmol) Azodicarbonsäureethylester verdünnt mit 10 ml Methanol zu. Nach 4-stündigem Rühren läßt man langsam auf Zimmertemperatur auftauen. Die ursprünglich kräftig gelbrote Lösung hat sich weitgehend entfärbt. Das aufgenommene NMR-Spektrum zeigt neben den Signalen des noch vorhandenen Azoesters die des Hydrazodicarbonsäurediethylesters. Durch Integration läßt sich ermitteln, daß der Azoester zu 41,2% hydriert wurde.

LITERATURVERZEICHNIS

- 1) A.WURTZ, Ann.chim. et phys. XLIV. 275 (1855).
- 2) J.JANDER, E.KURZBACH, Angew.Chemie 72,919 (1960).
- 3) J.W.TIMBERLUKE, M.C.MODGES, J.Amer.Chem.Soc. 95,635 (1973).
- 4) E.FARENHORST, Rec. de Travaux Chimiques des Pays Bas 72,993 (1953).
- 5) N.WIBERG, F.RASCHIG, J.Organomet.Chem. 10,15 (1967).
- 6) W.BAUMEISTER, Dissertation, Universität München 1971.
- 7) N.WIBERG, Angew.Chemie 83,382 (1971).
- 8) W.UHLENBROCK, Dissertation, Universität München 1971.
- 9) J.K.RUFF, Chem.Reviews 67,665 (1967).
- 10) M.YOKOI, K.YAMASAKI, J.Amer.Chem.Soc. 75,4139 (1953).
- 11) G.S.SMITH und M.L.E.ALEXANDER, Acta crystallogr. 16,1015 (1963).
- 12) H.SCHMIDBAUR, L.SECHSER und M.SCHMIDT, Chem.Ber. 102,376 (1969).
- 13) H.SCHMIDBAUR, L.SECHSER und M.SCHMIDT, J.Organomet.Chem. 15,77 (1968).
- 14) U.WANNAGAT und H.NIEDERPRÜM, Z.anorg. u. allg.Chemie 308,337 (1961).
- 15) W.FINK, Helv.Chim.Acta 47,498 (1964).
- 16) H.H.ANDERSON, J.Amer.Chem.Soc. 73,5802 (1951).
- 17) W.FINK, Angew.Chemie 78,803 (1966).
- 18) TH.KAUFFMANN, Angew.Chemie 86,321 (1974).
- 19) K.LIENHARD und E.G.ROCHOW, Z.anorg. u. allg.Chemie 331,316 (1964).
- 20) U.WANNAGAT und G.SCHREINER, Mh.Chemie 96,1895 (1963).
- 21) U.WANNAGAT und E.BOGUSCH, Inorg.Nucl.Chem.Letters 1,13 (1965).
- 22) N.WIBERG, W.CH.JOO und W.UHLENBROCK, Angew.Chemie 80,661 (1968).

- 23) W.SCHNEID, Dissertation in Vorbereitung.
- 24) H.NÖTH, W.TINHOF und B.WRACKMEYER, Chem.Ber. 107,518 (1974).
- 25) L.A.CARPINO, J.Amer.Chem.Soc. 82,3133 (1960).
- 26) Y.TAMURA, J.MINAWIKAWA, Y.MIKI, S.MATSUGASHITA und M.IKEDA, Tetrahedron Letters 40,4133 (1972).
- 27) J.KRONER, H.NÖTH, T.TAEGER und B.WRACKMEYER, Z.Naturforsch. i.Druck
- 28) H.NÖTH, C.BARLOS und B.WRACKMEYER, Veröffentlichung in Vorbereitung
- 29) I.P.MASON, J.G.VINTS, J.Chem.Soc. (1975) 2522
- 30) R.O.SAUER, J.Amer.Chem.Soc. 68,483 (1946).
- 31) U.WANNAGAT und H.NIEDERPRÜM, Chem.Ber. 94,1540 (1961).
- 32) F.D.CHATTAWAY und O.G.BACKEBERG, J.Amer.Chem.Soc. 123, 3000 (1923).
- 33) S.D.BREWER und C.P.HABER, J.Amer.Chem.Soc. 70,3888 (1948).
- 34) C.A.CARPINO, J.Amer.Chem.Soc. 82,3133 (1960).
- 35) K.WITKE, P.REICH und H.KRIEGSMANN, J.Organomet.Chem. 15, 37 (1968).
- 36) F.FEHER und K.H.LINKE, Z.anorg. u. allg.Chemie 344,18 (1966).
- 37) J.SILBIGER und J.FUCHS, Inorg.Chem. 4,1371 (1965).
- 38) GABRIELE GIERSCH, Zulassungsarbeit, Universität München.
- 39) W.FINK, Chem.Ber. 96,1071 (1963).
- 40) R.L.MERKER, J.Organomet.Chem. 29,953 (1964).
- 41) R.L.MERKER und A.SCOTT, J.Amer.Chem.Soc. 85,2243 (1963).
- 42) D.A.FIDLER, J.R.JONES, S.L.CLARK und H.STANGE, J.Amer.Chem.Soc. 77,6634 (1955).
- 43) P.BEKIAROGLU, Z.anorg. u. allg.Chemie 345,290 (1966).
- 44) J.E.GOWAN, T.S.WHEELER, Name Index of Organic Reactions, Longmans, Green & Co, London 1960
- 45) F.C.WHITMORE, L.H.SOMMER J.Amer.Chem.Soc. 68, 483 (1946)
- 46) G.FRITZ, H.BURDT, Z.anorg. u. allg.Chemie 314, 35 (1962)
- 47) HOUBEN-WEYL, Bd. XIII/2a, 54 1973

LEBENS LAUF

Paul Wanninger

24.2.1942	in München geboren; Eltern: Paul Michael Wanninger, Triebwagenführer Berta geb. Sedlmaier
1948-1953	Volksschule in München
1953-1959	Ludwigsoberrealschule in München Erlangung der Mittleren Reife
1959-1961	Chemieschule Dr.E.Elhardt, München
31.10.1961	Staatsexamen als Chemotechniker
Nov. 1961- April 1967	Chemotechniker am Institut für Anorganische Chemie der Universität München
19.12.1966	Begabtenabitur am Bayer.Kultusministerium
Ab Mai 1967	Studium der Chemie an der Universität München
August 1968	Verheiratung mit Ursula geb. Lentner
10.7.1969	Geburt des Sohnes Paul Michael
Mai 1971	Mündlicher Teil der Diplomprüfung
Juni 1971 bis August 1972	Diplomarbeit am Institut für Anorganische Chemie (Prof.Dr.N.Wiberg)
Seit September 1972	Doktorarbeit am selben Institut (Prof.Dr.N.Wiberg)
27.2.1976	Geburt der Tochter Veronika Julia

